

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND VI.

I. Das electriche Leitungsvermögen der wässrigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der leichten Metalle, sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silbersalpeter; von F. Kohlrausch.

(Fortsetzung von p. 51.)

III. Theoretischer Theil.

15. Anordnung der Lösungen nach der Anzahl der gelösten electrolytischen Molecüle.

Wie jede Betrachtung chemischer Vorgänge, so muss auch eine rationelle Behandlung der Electrolyse sich auf das chemische Molecül stützen. Welche grosse Vereinfachung der Erscheinungen man erzielen kann, indem man die Lösungen nach der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle anstatt nach den gebräuchlichen Gewichtsverhältnissen definirt, habe ich schon früher¹⁾ bei den Lösungen einer Anzahl von Säuren gezeigt. Unsere nächste Aufgabe also ist, auch die im Vorigen untersuchten Flüssigkeiten ebenso zu ordnen.

Nun ist aber dasjenige Molecül, welches die Chemie insbesondere aus der Dampfdichte ableitet, nicht immer auch electrolytisch maassgebend. Wir werden vielmehr die Moleculargrössen so zu bestimmen haben, dass jedes Molecül eine und dieselbe Electricitätsmenge zu seiner Zersetzung bedarf, welche Bestimmung nach dem Faraday'schen Gesetz geschieht.

In diesem Sinne wollen wir von einer Verbindung, welche aus zwei einwerthigen Bestandtheilen besteht, das Molecül in der gewöhnlichen chemischen Formel ansetzen;

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 263.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. VI.

andernfalls soll als „electrochemisches Molecül“¹⁾ bezeichnet werden das chemische Molecül getheilt durch die Anzahl der bei seiner Zerlegung durch den Strom gelösten Affinitäten. Also z. B. $K - Cl$; $NH_4 - NO_3$; $\frac{1}{2} (Ba = Cl_2)$; $\frac{1}{2} (H_2 = SO_4)$; $\frac{1}{2} (Zn = SO_4)$; $\frac{1}{3} (H_3 \equiv PO_4)$; immer natürlich in der Voraussetzung, dass die Electrolyse den Körper in die beiden Bestandtheile zerlegt, welche zu beiden Seiten der Verbindungsstriche stehen. In manchen Fällen ist man über die Trennung noch unsicher, z. B. bei den Aetzalkalien. Wird im Kalihydrat KOH das Kalium mit der positiven und das Hydroxyl OH mit der negativen Electricität verschoben, so ist $K - OH$ auch unser Molecül. Geschieht dagegen die Wanderung so, dass Kalium und Wasserstoff einseitig, Sauerstoff entgegengesetzt sich bewegt, so müssen wir setzen $\frac{1}{2} \left(\frac{K}{H} > O \right)$. In solchen zweifelhaften Fällen wird es am besten sein, zunächst das durch die chemische Formel bestimmte Molecül beizubehalten.

Die Anzahl der eben definirten electrochemischen Molecüle, welche in der Volumeneinheit enthalten sind, werde ich kurz die Molecülzahl oder den Molecülargehalt der Lösung nennen und durch m bezeichnen.

Um eine geeignete Grösse dieser natürlich nur relativen Zahlen zu haben, (welche zugleich der in § 32 einzuführenden absoluten Grösse nahe steht), mögen die Einheiten folgendermaassen gewählt werden (vgl. auch p. 14): Aus dem Procentgehalt und dem specifischen Gewicht bei 18° berechnet man die in 1 ccm Lösung enthaltene Milligrammzahl des Electrolytes und theilt letztere Zahl durch das electrochemische Molecülargewicht der Substanz. Diese Wahl der Einheiten kommt auf das nämliche hinaus, wie wenn man für die Volumeneinheit das Cubikmillimeter nimmt und dem Wasser-

1) Man könnte auch sagen „electrochemisches Aequivalent“, wenn nicht dieser Ausdruck in einer anderen Bedeutung gebräuchlich wäre.

stoffatome das Gewicht von ein Tausendtel Milligramm zuschreibt.

Die Molecülzahlen gelten also für 18°.

Die so definirten Molecülzahlen m haben wir bereits in Tabelle I für alle beobachteten Lösungen berechnet und den Lösungen beigeschrieben. Wegen der Verschiedenheit der Zahlen für verschiedene Körper gewährt diese Tabelle aber keine vergleichende Uebersicht. Desswegen findet man in Taf. I und II graphische Darstellungen mit den Molecülzahlen als Abscisse, dem Leitungsvermögen, bez. dem Temperaturcoefficienten als Ordinate. (Vgl. auch § 28). Ausserdem sollen der folgenden Tabelle VII Lösungen von lauter gleichen und nach gleichen Intervallen fortschreitenden Molecülzahlen zu Grunde gelegt werden. Man wird Lösungen von gleicher Molecülzahl passend als electrochemisch gleichwerthige oder äquivalente bezeichnen, denn zur vollständigen Erschöpfung ihres Electrolytes würden gleiche Volumina gleicher Strommengen bedürfen.

Die m sollen in Intervallen gleich 1, im Anfang aber bei stärker gekrümmten Curven, gleich 0,5 fortschreiten; schwer lösliche Körper und NH_3 werden nicht mit aufgeführt.

Zur Herstellung dieser Tafel aus den Beobachtungen von Tab. I dienten graphische Darstellungen der k und Δk dieser Tabelle, welches Verfahren eine grössere Genauigkeit gewährt als man auf den ersten Blick meinen wird. Denn die entstehenden Curven haben durchaus einen ähnlichen Charakter, und Auge und Hand erwerben desswegen bei dem Ausziehen dieser Curven bald eine grosse Sicherheit.

Ich habe die betreffenden Zeichnungen für jede Substanz mindestens zweimal, bei steilen Curven von nur wenigen Beobachtungspunkten (KOH , NaOH u. s. w.) auch drei- oder viermal gezeichnet, zum Theil auch in verschiedenen Dimensionen, und habe schliesslich aus den einzelnen Ergebnissen zu jedem m das Mittel genommen. Dabei bestätigte sich das eben über die Genauigkeit ge-

<i>m</i>	$10^3.k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	<i>m</i>	$10^3.k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	<i>m</i>	$10^3.k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
7	1541	218	Na J			4	2561	0,0170
8	1370	231	0,5	368	0,0219	5	2929	165
9	1172	0,0244	1	729	212	6	3190	161
$\frac{1}{2}$ MgCl ₂			2	1296	201	7	3351	158
0,5	330	0,0226	3	1726	197	8	3419	0,0157
1	593	223	4	2026	0,0201			
2	974	221	Li J			Na NO ₃		
3	1193	224	0,5	350	0,0218	0,5	342	0,0223
4	1296	229	1	648	214	1	615	219
5	1311	238	1,5	908	209	2	1019	216
6	1264	249	2	1142	205	3	1290	216
7	1157	264	2,5	1352	0,0202	4	1463	0,0219
8	1001	282						
9	817	306	Cyanide.			$\frac{1}{2}$ Ba N ₂ O ₆		
10	616	0,0340	KCN			0,5	264	0,0241
			0,5	488	0,0208	$\frac{1}{2}$ Ca N ₂ O ₆		
			1	938	0,0195	0,5	314	0,0219
Bromide.						1	541	219
K Br			Fluoride.			2	818	217
0,5	497	0,0205	KF			3	946	217
1	960	193	0,5	367	—	4	983	220
1,5	1404	184	1	676	0,0214	5	946	230
2	1832	177	2	1196	217	6	845	250
2,5	2243	171	3	1609	219	7	716	275
3	2623	166	4	1936	220	8	584	302
3,5	2977	160	5	2182	222	9	461	331
4	3294	0,0156	6	2338	226	10	355	0,0363
			7	2416	232			
			8	2422	238	$\frac{1}{2}$ Mg N ₂ O ₆		
			9	2385	248	0,5	309	0,0218
			10	2303	0,026	1	546	215
Jodide.						2	890	211
K J			Nitrate.			3	1096	0,0207
0,5	497	0,0203	KNO ₃					
1	976	194	0,5	418	0,0209	Ag NO ₃		
2	1894	172	1	754	206	0,5	363	0,0218
3	2695	156	1,5	1043	204	1	632	216
4	3364	147	2	1298	201	2	1036	211
5	3826	142	2,5	1525	195	3	1343	207
6	(4070)	0,0140	3	1717	0,0188	4	1577	206
NH ₄ J						5	1756	206
0,5	499	0,0205	NH ₄ NO ₃			6	1889	207
1	973	199	0,5	442	0,0206	7	1981	0,0211
2	1862	188	1	831	199			
3	2647	176	2	1507	187	$\frac{1}{2}$ Cu N ₂ O ₆		
4	3347	164	3	2082	0,0178	0,5	308	—
5	3926	0,0153				1	512	—

<i>m</i>	$10^3.k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	<i>m</i>	$10^3.k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	<i>m</i>	$10^3.k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
Chlorate.			$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$			KHCO_3		
KClO_3 0,5	401	0,0212	0,5	280	0,0232	0,5	337	0,0206
			1	482	242	1	613	0,0199
			1,5	633	249	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$	247	0,0244
			2	752	254			
2,5			848	0,0257				
Acetate.			$\frac{1}{2}\text{Li}_2\text{SO}_4$					
$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,5 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10	312 554 904 1119 1200 1187 1106 963 790 600 403	0,0224 220 221 227 239 252 270 294 326 368 0,0421	0,5	226	0,0236	1	423	252
			1	389	237	1,5	553	262
			2	574	0,0240	2	647	270
			$\frac{1}{2}\text{MgSO}_4$			2,5	715	280
			0,5	160	0,0222	3	763	289
			1	272	229	3,5	794	0,029 9
			2	403	243	Oxalate.		
			3	453	254	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	373	0,0214
			4	452	268			
			5	410	284			
			(348)	0,0304	1,5	959	0,0205	
Hydrate.			$\frac{1}{2}\text{ZnSO}_4$					
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,5 1 2 3 4 5	233 389 561 609 575 495	0,0253 255 275 306 340 0,0410	0,5	145	0,0226	KOH		
			1	244	224	0,5	928	0,0188
			2	373	228	1	1721	187
			3	438	241	2	3008	188
			4	449	258	3	3941	191
			5	412	277	4	4573	197
Sulfate.			6	360	308	5	4950	204
$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ 0,5 1	364 673	0,0218 209	7	301	0,0336	6	5090	214
			$\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$			7	5057	225
			0,5	142	0,0216	8	4887	239
			1	240	218	9	4599	255
KHSO_4 0,5 1 1,5 2 2,5	982 1736 2380 2903 3263	0,0086 086 087 090 0,0096	2	375	228	10	4229	273
			3	(451)	0,0241	11	3816	0,0290
			Carbonate.					
			$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3$			NaOH		
			0,5	363	0,0227	0,5	817	0,0194
1			669	219	1	1488	199	
2	1166	211	2	2447	209			
3	1552	210	3	3020	221			
4	1839	212	4	3264	241			
5	2016	216	5	3259	266			
6	2102	223	6	3086	296			
7	2114	232	7	2820	333			
8	2052	244	8	2512	369			
9	1905	262	9	2196	409			
10	1695	285	10	1896	452			
11	1412	0,0316	11	1644	497			
			12	1424	0,0542			

m	$10^8 \cdot k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	m	$10^8 \cdot k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
NaOH			LiOH		
13	1247	0,0586	0,5	694	0,0191
14	1115	633	1	1253	196
15	1016	681	1,5	1719	199
16	946	0,0726	2	2108	202
			2,5	2421	207
			3	2660	215
			3,5	2835	0,0225

16. Verdünnte Lösungen.

Wie wir schon öfter bemerkt haben, liegt ein besonderes Interesse, sobald man nach Beziehungen zwischen den Leitungsvermögen verschiedener Körper sucht, in ihren verdünnten Lösungen. Denn nur in solchen ist das Mittel, in welchem die Bestandtheile wandern, genähert dasselbe. Während in verdünnter Lösung die Bestandtheile, sie mögen selbst aus beliebigen Electrolyten stammen, wesentlich nur den Wassertheilchen begegnen, so finden dieselben in concentrirterer Lösung ein veränderliches Gemisch von Moleculen des Wassers, des Electrolytes und der entgegenkommenden Bestandtheile. Gewiss wird man auch im letzteren Falle Gesetze und Zusammenhänge zwischen den einzelnen Körpern finden können allein ohne Zweifel weniger einfach als im verdünnten Zustande.

Von der bekannten Thatsache ausgehend, dass von dem nicht leitenden Wasser ab durch Zusatz des Electrolytes ein stetiges Wachsthum des Leitungsvermögens, und zwar in erster Annäherung bei verdünnter Lösung dem Gehalte proportional, stattfindet¹⁾, berechnen wir wie

1) Aeusserste Verdünnung sei einer besonderen Untersuchung vorbehalten, wesswegen das kohlensaure Lithium aus den ferneren Betrachtungen weggelassen wird. Lösungen von Ammoniak und Essigsäure schliesse ich aus wegen ihrer anfangs sehr stark gekrümmten Curven.

früher das Leitungsvermögen k als Function der Molecülzahl m in dem Ausdruck:

$$k = \lambda \cdot m - \lambda' \cdot m^2.$$

Der Coëfficient λ , die Grenze, welcher sich das Verhältniss des Leitungsvermögens zur Molecülzahl bei grosser Verdünnung annähert, soll das moleculare Leitungsvermögen des Körpers in wässriger Lösung heissen.

Der Berechnung der Coëfficienten λ und λ' lege ich um der Gleichförmigkeit willen, wo es möglich ist, die Lösungen mit den Molecülzahlen m gleich 0,5 und 1 zu Grunde. Bei schwerlöslichen Körpern musste man zuweilen kleinere Gehalte nehmen, so für BaO_2H_2 0,15 und 0,3, BaN_2O_6 0,35 und 0,7.

Alaun, Jodwasserstoff und chlorsaures Kali sind nur in einer einzigen Lösung beobachtet worden, also lässt sich der quadratische Ausdruck nicht herstellen. Das aus $k = \lambda m$ berechnete λ wird aber, weil $\lambda' m^2$ überall positiv ist, etwas zu klein. Daher habe ich an KClO_3 und HJ eine kleine Correction angebracht. Nämlich die vorkommenden Coëfficienten λ' halten sich überhaupt in ziemlich engen Grenzen und sind bei verwandten Körpern für gleiche λ auch nahe gleich. Deswegen wird ohne Zweifel dem Jodwasserstoff ebenfalls nahe das für HCl und HBr so gut wie gleich gefundene λ' zukommen. Chlorsaures Kali wird sich dem Kalisalpeter nahe anschliessen. Unter diesen Annahmen habe ich das aus der einzelnen Lösung berechnete moleculare Leitungsvermögen corrigirt.

Während die aus $m = 5$ und $= 10$ gewonnenen λ den Vorzug gleichförmiger Gewinnung bieten, welche wegen der Willkürlichkeit des Ausdrucks $k = \lambda m - \lambda' m^2$ wünschenswerth ist, so darf doch eine andere Unsicherheit hier nicht übersehen werden, nämlich dass die zur Rechnung benutzten k nur graphisch interpolirt sind. Wir wollen deshalb noch eine zweite Berechnung der λ direct aus den Beobachtungen ausführen. Die Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen beider Wege wird entscheiden, ob überhaupt eine Berechtigung vorlag, von einem spe-

cifischen Leitungsvermögen der Substanzen in verdünnter Lösung zu reden.

Zum Zwecke dieser zweiten Berechnung machen wir von den Zahlen κ der Tab. VI p. 47 Gebrauch. Diese Zahlen bedeuten das Verhältniss des Leitungsvermögens zum gelösten Gewicht. Da die Molecülzahl aus dem Gewicht durch Division mit dem Moleculargewicht gewonnen wird, so erhalten wir λ , d. h. das Verhältniss des Leitungsvermögens zu der Molecülzahl, indem wir die κ mit dem Moleculargewicht multipliciren. (Wegen unserer Festsetzung der Volumeneinheit, p. 146, tritt noch eine Division durch 1000 hinzu, wie man leicht sieht.)

Dass der Gleichung des § 13 die Gewichtseinheit der Lösung zu Grunde lag, während wir jetzt auf die Volumeneinheit beziehen, hat natürlich auf den Coëfficienten des linearen Gliedes der Gleichung keinen Einfluss sondern würde sich erst geltend machen, wenn wir auch λ' aus κ' berechnen wollten. Denn mit wachsender Verdünnung nähert sich ja die Volumeneinheit der wässerigen Lösung der Gewichtseinheit immer mehr an.

Wir werden die so gefundenen λ in der ersten Spalte folgender Tabelle mittheilen, während daneben diejenigen Werthe stehen, welche aus $m = 0,5$ und $1,0$ berechnet worden sind.

Tabelle VIII.

	Aus 50% u. 100%	Aus Mol.- Zahl. $m = 0,5$ u. $m = 1,0$.			Aus 50% u. 100%	Aus Mol.- Zahl. $m = 0,5$ u. $m = 1,0$.	
	$\lambda \cdot 10^8$	$\lambda \cdot 10^8$	$\lambda' \cdot 10^3$		$\lambda \cdot 10^8$	$\lambda \cdot 10^8$	$\lambda' \cdot 10^3$
KCl	977	973	62	KBr	1044	1028	68
NH ₄ Cl	949	960	56	HBr	3098	3116	472
NaCl	808	822	124	KJ	1048	1012	36
LiCl	680	722	132	NH ₄ J	1009	1023	50
HCl	3234	3231	466	NaJ	867	823	94
$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	799	790	132	LiJ	765	752	104
$\frac{1}{2}$ SrCl ₂	776	772	132	HJ	—	3280	—
$\frac{1}{2}$ CaCl ₂	742	759	126				
$\frac{1}{2}$ MgCl ₂	711	727	134				

	Aus 50/ u. 100/ λ. 10 ⁸	Aus Mol.- Zahl $m=0,5$ u. $m=1,0$			Aus 50/ u. 100/ λ. 10 ⁸	Aus Mol.- Zahl $m=0,5$ u. $m=1,0$	
		λ. 10 ⁸	λ'. 10 ⁸			λ. 10 ⁸	λ'. 10 ⁸
KNO ₃	927	918	164	$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	798	783	110
NH ₄ NO ₃	932	937	106	$\frac{1}{2}$ (NH ₄) ₂ SO ₄	769	761	118
NaNO ₃	764	753	138	$\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	631	638	156
AgNO ₃	870	820	188	$\frac{1}{2}$ Li ₂ SO ₄	511	515	126
HNO ₃	3365	3323	442	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	2032	2097	238
$\frac{1}{2}$ Ba N ₂ O ₆	705	679	290	$\frac{1}{2}$ MgSO ₄	370	368	96
$\frac{1}{2}$ Ca N ₂ O ₆	711	715	174	$\frac{1}{2}$ ZnSO ₄	336	336	92
$\frac{1}{2}$ Mg N ₂ O ₆	680	690	144	$\frac{1}{2}$ CuSO ₄	325	328	88
KCN	1014	1014	76	$\frac{1}{2}$ K ₂ CO ₃	783	783	114
KF	763	792	116	$\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃	546	565	142
KClO ₃	—	886	—	$\frac{1}{2}$ K ₂ C ₂ O ₄	806	804	116
KC ₂ H ₃ O ₂	700	694	140	$\frac{1}{2}$ H ₂ C ₂ O ₄	752	777	218
NaC ₂ H ₃ O ₂	550	543	154	KOH	1963	1991	270
				NaOH	1783	1782	294
				LiOH	1477	1523	270
				BaO ₂ H ₂	1673	1650	511

17. Ergänzung der molecularen Leitungsvermögen aus den Versuchen von R. Lenz.

In der neuen Arbeit von Lenz¹⁾, welche schon in § 9 zu einigen Vergleichen herangezogen wurde, sind mehrere Stoffe untersucht, welche in unseren Versuchen nicht vorkommen und als eine Ergänzung derselben von Werth sind, nämlich NH₄Br, NaBr, BaJ₂ und BaBr₂, CaJ₂ und CaBr₂, ZnJ₂, ZnBr₂ und ZnCl₂. Wir wollen, so weit es möglich ist, die Ergebnisse der Lenz' Messungen mit den unsrigen vergleichbar machen und wenigstens zu einer ungefähren Controle unserer späteren Schlüsse Näherungswerthe der molecularen Leitungsvermögen für die genannten Stoffe ableiten.

Lenz gibt (l. c. p. 310) die Gewichtsverhältnisse nebst genäherten specifischen Gewichten der Lösungen. Die Mole-

1) Dieser Aufsatz ist erst nach der theilweisen Veröffentlichung unserer Resultate (Gött. Nachr. 1876 p. 213) erschienen. Anm. bei der Correctur. Aus den Beibl. II p. 710; 1878 Nr. 12 erfahre ich eben das Vorhandensein einer neuesten Arbeit von Lenz, die leider hier nicht mehr benutzt werden konnte.

cülzahlen, welche sich hiernach für die Lösungen berechnen, liegen überall sehr nahe bei $m = 0,5$. Ich habe zuerst, unter Voraussetzung der Proportionalität des Leitungsvermögens mit dem Salzgehalt, die von Lenz beobachteten Widerstände alle genau auf $m = 0,5$ reducirt.

Lenz theilt die Temperaturen seiner Bestimmungen nicht mit¹⁾, hat aber durch vergleichende Widerstandsmessungen derselben Flüssigkeit an den verschiedenen Tagen alles auf den gleichen Wärmegrad zurückgeführt. Da die Temperaturcoëfficienten verdünnter Lösungen nach meinen Bestimmungen wenig verschieden sind, so werden die Leitungsvermögen bei 18° nahe in demselben Verhältniss stehen wie bei der gemeinsamen Temperatur, auf welche Lenz reducirt hat.

Es kam also nur darauf an, einen Reductionsfactor auf unsere Maasse zu finden, der aus denjenigen Flüssigkeiten, welche sowohl von Lenz wie von uns beobachtet worden sind, leicht bestimmt werden kann. Diese Flüssigkeiten sind ²⁾ Lösungen von KCl , NH_4Cl , $NaCl$, KBr , KJ , NaJ , KCN . Die Leitungsvermögen dieser Stoffe für $m = 0,5$ wurden nun aus Tab. VII entnommen und daraus der Reductionsfactor in leicht ersichtlicher Weise bestimmt. Derselbe Factor diente dann, um auch die übrigen Beobachtungen von Lenz auf unser Maass zurückzuführen. Hierbei habe ich auf die Curvenkrümmung in folgender Weise möglichst Rücksicht genommen. Aus der graphischen Darstellung sämtlicher Curven der Jod-, Brom- und Chlormetalle sieht man leicht, dass die selben ungefähr eine zusammenhängende Schaar bilden, d. h. dass der quadratische Coëfficient λ' durch den linearen λ nahezu bestimmt ist. Auch in den Zahlen der

1) Nachträgliche Anmerkung. Wenigstens nicht in dem ausführlicheren Aufsätze in den Bull. de Pétersb., nach welchem ich meine Rechnungen ausführte. In dem Auszuge (Pogg. Ann. CLX. p. 427) sagt Lenz, dass nahezu 18° die Temperatur sei.

2) Unter Ausschluss der Messungen an $BaCl_2$ und $CaCl_2$, die von Lenz selbst als ungenau bezeichnet werden und es auch ohne Zweifel sind.

Tab. VII spricht sich dies aus. Indem man diesen Zusammenhang graphisch darstellte, konnte man hieraus und aus den von Lenz beobachteten Leitungsvermögen für $m = 0,5$ die λ leicht berechnen. Eine Unsicherheit von mehreren Procenten haftet diesem Verfahren jedoch an.

In Tab. VIIIa sind zuerst die vergleichbaren, dann die nur von Lenz bestimmten molecularen Leitungsvermögen $\lambda \cdot 10^8$ aufgestellt.

Tabelle VIIIa.

	L.	K.	L.-K.		Lenz.
KCl	983	975	+ 8	$\frac{1}{2}$ Zn Cl ₂	681
NH ₄ Cl	965	954	+11	NH ₄ Br	1029
NaCl	822	815	+ 7	NaBr	813
KBr	1045	1036	+ 9	$\frac{1}{2}$ Ba Br ₂	882
KJ	1027	1030	- 3	$\frac{1}{2}$ Ca Br ₂	729
NH ₄ J	1019	1016	+ 3	$\frac{1}{2}$ Zn Br ₂	692
NaJ	796	845	-29	$\frac{1}{2}$ Ba J ₂	881
KCN	1000	1014	-14	$\frac{1}{2}$ Ca J ₂	734
				$\frac{1}{2}$ Zn J ₂	705

Die Uebereinstimmung der acht vergleichbaren Werthe (die von Lenz selbst als fehlerhaft bezeichneten ausgeschlossen) ist bis auf NaJ sogar eine recht gute. Wir werden also auch die Reduction der übrigen Beobachtungen auf unsere Maasse als genähert richtig ansehen und die reducirten Zahlen neben den unsrigen verwenden dürfen, wenn auch, wie gesagt, Fehler von einigen Procenten dem Reductionsverfahren anhaften könnten. Auch dass Lenz nicht mit Sicherheit angeben kann, dass seine Substanzen bei der Lösung immer ganz trocken angewendet wurden, ist zu erwähnen. Die Zinksalze sind übrigens titirt worden, und ihre Resultate nehmen nach Lenz eine bedeutend grössere Genauigkeit in Anspruch als die übrigen.

18. Gruppierung der molecularen Leitungsvermögen der Electrolyte.

Stellen wir die molecularen Leitungsvermögen $\lambda \cdot 10^8$, wie dieselben in den vorigen drei Abschnitten definirt und

numerisch bestimmt worden sind, übersichtlich zusammen, indem wir die positiven Bestandtheile der Electrolyte nach den horizontalen, die negativen nach den verticalen Spalten ordnen, so dass also jedes Feld die Verbindung bezeichnet, welche aus seiner horizontalen und verticalen Bezeichnung zusammengesetzt ist, so entsteht folgende Tafel. Die aus der Arbeit von Lenz abgeleiteten Zahlen sollen mit einem * bezeichnet werden. CuN_2O_6 ist nach Wiedemann's Beobachtungen berechnet.

Tabelle IX.

	Cl	Br	J	NO_3	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{CO}_3$	OH
K	$\lambda \cdot 10^8 = 975$	1036	1030	922	697	788	783	1977
NH_4	954	1029*	1016	934	—	765	—	—
Na	815	813*	845	758	546	634	555	1782
Li	701	—	758	—	—	513	—	1500
Ag	—	—	—	845	—	—	—	—
H	3232	3107	3280	3344	—	2064	—	—
$\frac{1}{2}\text{Ba}$	794	882*	881*	692	—	—	—	1661
$\frac{1}{2}\text{Sr}$	774	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}\text{Ca}$	750	729*	734*	713	—	—	—	—
$\frac{1}{2}\text{Mg}$	719	—	—	685	—	369	—	—
$\frac{1}{2}\text{Zn}$	681*	692*	705*	—	—	336	—	—
$\frac{1}{2}\text{Cu}$	—	—	—	720*	—	326	—	—

Zu der ersten Zeile kommen noch die einzelnen Stoffe:

KF	KCN	KClO_3	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$10^8\lambda = 777$	1014	886	764

Die Erwartung, dass vorhandene Gesetzmässigkeiten nach der Einführung der Molecülzahlen der Lösungen hervortreten würden, finden wir in dieser Zusammenstellung in vollkommenem Maasse erfüllt. Die Schwierigkeiten, welche noch in Tab. VI einer Gruppierung der Körper entgegenstanden, sind verschwunden.

Als diejenige Gruppe von Verbindungen, deren Leitungsvermögen dasjenige der übrigen weit überwiegt, steht oben an die Gruppe der einbasischen Säuren (Wasserstoffverbindungen), und zwar mit fast gleichen molecularen Leitungsvermögen, d. h. mit Unterschieden voneinander,

welche über die Fehler der Beobachtung und der Ableitung der λ aus der Beobachtung kaum hinausgehen.¹⁾

Als eine zweite Gruppe bietet sich, mit Leitungsvermögen, welche hinter den eben genannten erheblich zurückstehen, aber den übrigen weit überlegen sind, die der Aetzalkalien (OH-Verbindungen) in der Reihenfolge Ka, Na, Ba, Li.

Demnächst fällt die durchgängige, fast vollkommene Gleichheit der Leitungsvermögen von Kalium und den entsprechenden Ammoniumverbindungen auf²⁾, sowie andererseits auch die Haloide Chlor, Brom, Jod, Cyan, aber nicht das Fluor, in ihren Verbindungen mit diesen Metallen nur geringe Unterschiede zeigen. Man kann also eine dritte und zwar fast gleiche Gruppe der Haloidsalze des Kaliums und Ammoniums constatiren. Auch die Salpetersäure gehört nahe hierher.

Auch die übrigen Metalle geben, wie auch Lenz findet, jedesmal mit den drei Haloiden nicht sehr verschiedene Leitungsvermögen, selbst in der Reihenfolge Natrium, Barium, Strontium, Calcium, Lithium, Magnesium, Zink sich ordnend.³⁾

Die zweibasische Schwefelsäure steht unterhalb der einbasischen Säuren. Dass sie der Gruppe der Aetzalkalien nahe kommt, ist wohl nur ein Zufall.

Ebenso stehen die schwefelsauren Salze der einwerthigen Metalle stets eine Stufe unter den entsprechenden Haloidsalzen oder Nitraten. Noch weiter unten befinden sich die kohlen-sauren und dann die essigs- sauren Salze.

Eine letzte in jeder Beziehung nahe zusammenhängende Gruppe haben wir endlich in den Sulfaten von Magnesium, Zink und Kupfer.

1) Hierauf habe ich schon in einer früheren Abhandlung über das Leitungsvermögen einiger Säuren hingewiesen. Münch. Sitzungsber. 1875. p. 299; Pogg. Ann. CLIX. p. 263.

2) Welche Gleichheit auch in der Tabelle von Grotrian und mir hervortritt. (Pogg. Ann. CLIV. p. 236.)

3) Vgl. auch K. und Grotrian l. c.

Quantitativ drücken sich die erwähnten Beziehungen innerhalb der Alkaligruppe der einbasischen Salze folgendermaassen aus. Bilden wir die Differenzen aus unseren Beobachtungen der $\lambda \cdot 10^8$ für die Kalisalze gegen die entsprechenden Salze der anderen Alkalien, so finden wir:

	Cl	J	NO ₃	C ₂ H ₃ O ₂
K - NH ₄	21	14	-12	—
K - Na	160	185	164	151
K - Li	274	272	—	—

Alle diese Beziehungen werden wir in § 21 zu einem Gesetze zusammenzufassen suchen.

19. Die Hittorf'schen Wanderungszahlen der Ionen.

Einen hervorragenden Dienst bei diesem Vorhaben werden uns die relativen Geschwindigkeiten der wandernden Bestandtheile leisten, die wir den so vortrefflichen und grossen Arbeiten Hittorf's¹⁾ und den anschliessenden und theilweise ergänzenden Untersuchungen von G. Wiedemann²⁾ und von Weiske³⁾ verdanken.

Es ist offenbar zu erwarten, dass das electrische Leitungsvermögen des Electrolytes, das ist die Leichtigkeit, mit welcher dessen Theile die Lösung durchschreiten, einen nahen Zusammenhang mit der relativen Weglänge der beiden Bestandtheile zeigen werde, welche Weglänge eben durch die oben genannten Arbeiten festgestellt worden ist. Unsere erste Aufgabe wird darin bestehen, aus den von den Beobachtern mitgetheilten Resultaten jedesmal die Zahlen für verdünnte Lösungen abzuleiten.

Wir werden uns dabei an Hittorf's Bezeichnungsweise halten und jedesmal die Ueberführungszahl n des

1) Ueber die Wanderungen der Ionen während der Electrolyse, Pogg. Ann. LXXXIX. p. 176; XCVIII. p. 1; CIII. p. 1; CVI. p. 337, 513. Eine fast vollständige Zusammenstellung der Resultate auch Wiedemann, Galv. I. p. 558.

2) Pogg. Ann. XCIX. p. 177.

3) Pogg. Ann. CIII. p. 466.

Anions mittheilen. Diese Zahl hat folgende Bedeutung: Denkt man sich irgend einen zwischen den Electroden durch die Flüssigkeit gelegten Querschnitt, jedoch so gelegen, dass die Aenderungen der Concentration um die Electroden diesen Querschnitt nicht erreichen. Bestimmen wir vor und nach dem Stromdurchgang die Bestandtheile zu beiden Seiten dieses Querschnittes, so stellt sich einerseits eine Vermehrung des positiven, andererseits des negativen Bestandtheiles durch die Electrolyse heraus.¹⁾ Diese Zuwächse entsprechen den durch diesen Querschnitt electrolytisch durchgetriebenen Mengen der beiden Ionen.

Die Hittorfsche Ueberführungszahl n des Anions bedeutet die durch den Querschnitt gewanderte Anzahl der Molecüle (Aequivalente) des Anions im Verhältniss zu der gleichzeitig zersetzten Anzahl der Molecüle des Electrolytes. Mit anderen Worten bedeutet n , wie Hittorf zeigt, das Verhältniss der Geschwindigkeit des Anions zu der Summe der beiden Geschwindigkeiten des Anions und des Kations. Hittorf hat nachgewiesen, dass dieses Verhältniss von der Stromstärke nicht beeinflusst wird, dass also jeder Lösung ein ganz bestimmtes n zukommt.

Wir wollen stets mit u die Geschwindigkeit des Kations, mit v diejenige des Anions bezeichnen.

Dann ist also:

$$n = \frac{v}{u+v}, \quad 1-n = \frac{u}{u+v}, \quad \frac{1-n}{n} = \frac{u}{v}.$$

Die Ueberführungszahlen sind in der Regel für jeden Electrolyt in mehreren Lösungsverhältnissen ermittelt worden und zeigen sich im allgemeinen mit dem Concentrationsgrade veränderlich.

Die Ableitung der n für verdünnte Lösungen aus diesen Beobachtungen wird sich leider nicht so einfach und gleichmässig für alle Körper durchführen lassen, wie

1) Von seltenen Fällen abgesehen, welche übrigens in verdünnter wässriger Lösung nicht vorkommen.

dies bei den Leitungsvermögen möglich war. Denn die Bestimmungen der letzteren Grösse erlaubten eine grosse Genauigkeit; die Curven ihrer graphischen Darstellung liessen sich leicht und ziemlich sicher ausziehen, und daraus konnte man das Leitungsvermögen, wie wir gethan haben, jedesmal für die beiden Molecülzahlen $m = 0,5$ und $1,0$ entnehmen und unter der erleichternden Kenntniss, dass das reine Wasser überhaupt nicht leitet, eine Formel für das Leitungsvermögen aufstellen.

So genau lassen sich selbstverständlich die Ueberführungszahlen nicht beobachten. Wenn es Hittorf auch gelungen ist, durch eine bewundernswürdige Geschicklichkeit in der Anordnung seiner Apparate und die entsprechende Sorgfalt seiner Strombestimmungen und Analysen seinen Resultaten ein überraschendes Maass von Sicherheit zu geben, so war doch wohl überall die dritte Decimale einer Bestimmung von n um mehrere Einheiten unsicher; häufig wird auch die zweite Decimale nicht mehr zu verbürgen sein.¹⁾ Insbesondere wird das letztere für diejenigen Electrolyte gelten, bei denen nicht die Ionen beide durch Analyse bestimmt werden konnten, sondern wo die Wanderung des einen aus derjenigen des anderen berechnet werden musste. Dies ist aus ersichtlichen Gründen bei allen Säuren und auch bei den von Wiedemann beobachteten Aetzkalkalien der Fall.

Diese Sachlage spricht sich auch in der graphischen Darstellung der Resultate aus. Die Beobachtungen liegen keineswegs in dem Maasse wie diejenigen der Leitungsvermögen auf einem Curvenzuge, den man nur mechanisch zu ergänzen brauchte. Man ist oft zweifelhaft, wie man die Curve durchziehen soll, und wenn man aus diesen Darstellungen überall die n für zwei oder drei bestimmte Molecülzahlen entnehmen und daraus auf Null zurückrechnen wollte, so könnten bedeutende Fehler entstehen.

1) Vgl. Hittorf, Pogg. Ann. CHH. p. 85.

Theilweise freilich liegen Beobachtungen an äusserst verdünnten Lösungen direct vor, und es entsteht die Frage, ob man nicht diese Werthe ohne Weiteres annehmen soll. Allein dagegen habe ich einige Bedenken. Für Salzsäure z. B. findet Hittorf die Ueberführungszahlen n des Chlors in Lösungen¹⁾:

von 25	9,1	2,7	1,2	0,7	0,31	0,047 %	HCl
oder $m = 7,8$	2,6	0,7	0,3	0,19	0,08	0,012	
$n = 0,319$	0,193	0,163	0,161	0,171	0,216	0,210.	

Von der starken Lösung ausgehend sinken also die Ueberführungszahlen zunächst bedeutend bis auf den Werth 0,16 bis 0,17, welcher zwischen den Moleculzahlen 0,19 und 0,7 ziemlich constant bleibt, steigen alsdann jedoch wieder erheblich. Aehnliches zeigt sich bei der Schwefelsäure, das umgekehrte dagegen bei dem Jodkalium und in geringerem Maasse auch bei dem Chlorkalium.

Diese Abweichungen können entweder mit Nebenumständen zusammenhängen, welche vielleicht die Versuche mit den äussersten Verdünnungen betroffen haben, oder sie sind gesetzmässigen Ursprungs. Aber auch in dem letzteren Falle trage ich Bedenken, diese Zahlen mit zu berücksichtigen, weil so weit gehende Verdünnungen auch bei den Leitungsvermögen bisher ausgeschlossen worden sind, aus dem Grunde, weil auch hier in äusserster Verdünnung eigenthümliche Verhältnisse auftreten, über die ich in einem anderen Zusammenhange berichten werde.

Hittorf selbst legt offenbar kein Gewicht auf den Gang der Zahlen bei äusserster Verdünnung, denn er sagt über die Salzsäure: „Die Ueberführungszahlen sind grossen „Schwankungen unterworfen, solange die Concentrationen „der Lösung bedeutend sind, halten sich aber dann inner- „halb ziemlich enger Grenzen.“²⁾

1) Pogg. Ann. CVI. p. 394.

2) Nachträglich. In seinem neuen Aufsätze macht übrigens Hittorf selbst auf den eigenthümlichen Gang der Ueberführungszahlen bei Salzsäure und Schwefelsäure aufmerksam. (Wied. Ann. IV. p. 415).

Indem ich es dahin gestellt sein lasse, ob nicht besser die äussersten Verdünnungen ganz auszuschliessen wären, habe ich einstweilen folgendes Verfahren zur Ableitung der von uns gesuchten Zahlen angewandt: Wenn mehrere Lösungen unter $m = 0,5$ untersucht worden waren, nehme ich das Mittel aus den betreffenden n . Liegt dagegen nur eine einzige geringhaltige Lösung vor, so habe ich den Werth n etwa für $m = 0,2$ inter- oder extrapolirt.

Ausser den Zahlen von Hittorf sind dabei diejenigen von Wiedemann für Aetzkali ausschliesslich, für Schwefelsäure und für Chlornatrium mit benutzt worden. Für Aetznatron, Kupfernitrat und Salpetersäure wurden die von Wiedemann an seinen verdünntesten Lösungen gefundenen Zahlen eingesetzt¹⁾, welche freilich bei Aetznatron der Zahl $m = 0,8$ entsprechen. Ich bemerke dabei, dass die Zahlen der Aetzkalkalien nicht die Ueberführung des Anions sondern des Metalles bedeuten.

Chlorstrontium wurde den Beobachtungen von Weiske entnommen.

An Jodnatrium, Jodcalcium und Jodmagnesium ist nur je eine Beobachtung von Hittorf in ziemlich starker Lösung angestellt worden. Den Unterschied, welchen diese Zahlen gegen die gleichhaltigen Lösungen der entsprechenden Chloride ergeben, habe ich auch für grössere Verdünnungen angenommen, was natürlich einige Unsicherheit mit sich bringt.

Bei dem oxalsauren Kali, dessen n für $m = 2,6$ gilt, fehlt jedes Reductionsmittel auf verdünnte Lösungen.

Im Ganzen also, ganz besonders aber bei den letztgenannten Stoffen, werden wir die aus den Beobachtungen abgeleiteten Ueberführungszahlen der verdünnten Lösungen bis auf mehrere Procente unsicher annehmen müssen.

1) Pogg. Ann. XCIX. p. 186, 192, 204, unter Ausschluss der von Wiedemann als nicht ganz zuverlässig bezeichneten Electrolyse der Salpetersäure mit eingeschaltetem Diaphragma und der zwischen Platinelectroden untersuchten Kupferlösung ohne Diaphragma, welche ein weit von den übrigen abweichendes Resultat ergibt.

Tabelle X. Ueberführungszahlen n verdünnter Lösungen.

	Cl	Br	J	CN	NO ₃	C ₂ H ₃ O ₂	$\frac{1}{2}$ SO ₄	OH
K	0,515	0,514	0,505	0,47	0,498	0,329	0,499	0,23 Ka
NH ₄	0,510	—	—	—	—	—	—	—
Na	0,623	—	0,60	—	0,613	0,430	0,635	0,16 Na
Ag	—	—	—	—	0,526	0,375	0,556	—
H	0,19	0,19	0,25	—	0,14	—	0,195	—
Ba	0,618	—	—	—	0,61	—	—	—
Sr	0,655	—	—	—	—	—	—	—
Ca	0,673	—	0,68	—	0,59	—	—	—
Mg	0,682	—	0,66	—	—	—	0,63	—
Zn	0,70	—	0,68	—	—	—	0,64	—
Cu	—	—	—	—	0,59	—	0,645	—

20. Allgemeine Bemerkungen über die Electrolyse wässriger Lösungen.

Die früher verbreitete Ansicht, dass neben der electrolytischen Leitung eine der ersteren an Grösse vergleichbare „metallische“ Leitung hergehe, kann jetzt als widerlegt betrachtet werden. Gegen eine Leitung der Flüssigkeiten ohne Zersetzung spricht, ausser den bekannten Versuchen von Buff, de la Rive u. A.¹⁾ das Faraday'sche Gesetz, insbesondere im Zusammenhange mit Hittorf's Untersuchungen. Man müsste sonst von der metallischen Leitung annehmen, dass sie zu der zersetzenden Leitung in allen Electrolyten im gleichen Verhältniss stehe, wofür doch gar kein Grund vorliegt. Ja es wäre sonderbar, wenn die „metallische“ Leitung ein Maximum für bestimmte Mischungsverhältnisse des Electrolytes mit dem Lösungsmittel haben sollte; wenn diese Leitung erst durch die Mischung verschiedener Körper entstehen, in den einzelnen dagegen ausgeschlossen sein sollte, was jetzt fast allgemein von der electrolytischen Leitung nachgewiesen ist.²⁾

1) Wiedemann, Galv. (2) I. p. 474.

2) Es mögen hier einige Worte zu der neuen interessanten Arbeit von Bleekrode (Wied. Ann. III. p. 161) gestattet sein. Nach den von mir an der Schwefelsäure und der Essigsäure beobachteten Erscheinungen

Als einen ferneren Wahrscheinlichkeitsgrund gegen eine nicht zersetzende Leitung kann man auch anführen, dass die Electrolyte durchsichtig sind, und dass man bekanntlich eine „metallische“ Leitung an keinem durchsich-

hatte ich die Vermuthung ausgesprochen, es würden auch Flüssigkeiten, wie HCl und HNO_3 im wasserfreien Zustande „ein sehr geringes Leitungsvermögen besitzen, ja vielleicht Nichtleiter sein“, (Münch. Sitzungsber. 1875, p. 304; Pogg. Ann. CLIX. p. 271) und hatte besonders betont, dass man keine einzige Flüssigkeit kennt, welche in gewöhnlicher Temperatur für sich ein gut leitender Electrolyt wäre. Bleekrode's reichhaltige Arbeit hat seitdem nicht nur den letzteren Satz an einer sehr grossen Reihe von Körpern bestätigt, sondern insbesondere auch das wohl allgemein angenommene Leitungsvermögen von HCl , HBr , HJ (vgl. z. B. Wiedemann's Galv. I. p. 615) widerlegt. Ich will selbst hinzufügen, dass eine etwa 92-procentige Salpetersäure nur den zehnten Theil des Maximalleitungsvermögens der wässrigen Salpetersäure besitzt, wonach die wasserfreie HNO_3 ebenfalls sehr wenig oder nicht leiten wird.

Bleekrode führt die von mir ausgesprochene Vermuthung in einer Anmerkung an und sagt (Wied. Ann. III. p. 194), diese Vermuthung sei von mir ausgesprochen worden, „bevor ich von seinen Versuchen in Kenntniss gesetzt worden war“. Ebenso correct hätte dieser Ausdruck auch lauten können, dass meine Vermuthung ein Jahr vor seinen Versuchen veröffentlicht worden ist.

Es kommt freilich nicht viel auf diese Prioritätsfrage an, denn wie ebenfalls Bleekrode mittheilt, ist die Thatsache des Isolationsvermögens von wasserfreier HCl und HF schon 1869 von Gore gefunden worden. Das Uebersehen dieser wichtigen Entdeckung meinerseits ist wohl verzeihlich, da dieselbe unter dem vorwiegend chemischen Inhalte von Gore's Arbeit auch von den „Fortschritten der Physik“ übersehen worden ist.

Das Ammoniak und die Cyanwasserstoffsäure betreffend, welche Bleekrode sehr gute Leiter nennt, pflichte ich Hittorf (Wied. Ann. IV. p. 412) bei, dass man diesen Schluss aus Bleekrode's Versuchen nicht ziehen kann. Denn die Flüssigkeiten befanden sich zwischen Electroden von 2 bis 3 mm Abstand, wurden mit sehr kräftigen Säulen angegriffen, und die Stromstärke beobachtete man an einem sehr empfindlichen Galvanoskope. Im Gegentheile kann man von dem flüssigen Ammoniak, welches unter diesen Umständen mit 20 Bunsen'schen Bechern nur 5° Auschlag lieferte, mit Bestimmtheit behaupten, dass es ein äusserst schlechter Leiter ist. Von HCN ist dasselbe sonst wahrscheinlich.

tigen Körper kennt. Auch die Unabhängigkeit des Leitungsvermögens von der Beleuchtung (§ 8) ist hier zu nennen.

Eine Thatsache endlich, welche man als eine Stütze der metallischen Leitung aufzählen konnte¹⁾, dass man nämlich Ströme in Flüssigkeiten beobachtet, deren Zersetzung unter den bestimmten Umständen gegen das Energieprincip streiten würde, hat Helmholtz auf andere Umstände zurückgeführt.²⁾

Von einer Leitung der Electrolyte ohne Zersetzung darf man also vollständig absehen. Eine zweite Vereinfachung der Anschauungen tritt nun noch dadurch ein, dass jetzt allgemein, und wohl mit Recht, angenommen wird, die Electrolyse wässriger Lösungen zersetze nicht theilweise das Wasser, theilweise den gelösten Körper, sondern lediglich den letzteren allein. In der That leitet das reine Wasser mindestens eine Millionmal schlechter, als manche Lösungen.³⁾ Freilich würde diese Thatsache allein immer noch die Möglichkeit offen lassen, dass das Wasser durch den Zusatz anderer Körper selbst leitend wird. Indessen liegen zahlreiche Bestimmungen von Hittorf vor, welche sich auf die Wanderung beider Jonen in wässrigen Lösungen beziehen; jedesmal fand sich die Summe beider Wanderungen merklich gleich derjenigen, welche zu erwarten war, wenn das Wasser nicht mit zersetzt wurde. Noch durch andere Erscheinungen hat Hittorf diese Annahme vielfach gestützt.⁴⁾

Einstweilen werden wir also auf dieser Anschauung weiter zu bauen haben.

1) Vgl. z. B. Favre, Compt. rend. LXXIII. p. 1463.

2) Pogg. Ann. CL. p. 483.

3) Pogg. Ann. Ergbd. VIII. p. 1.

4) Siehe insbesondere Pogg. Ann. CIII. p. 36; auch Wiedemann's Galv. (2) I. p. 471, 490.

21. Das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Diese Annahme, dass die Electricitätsleitung von Lösungen lediglich durch die Wanderung der electrolytischen Bestandtheile des gelösten Körpers stattfindet, erleichtert natürlich die Uebersicht über unser Gebiet wesentlich und wird dasselbe auch einer quantitativen Betrachtung zugänglich machen, wobei wir in dem Faraday'schen Gesetze, dass mit der Trennung äquivalenter Mengen beliebiger Stoffe stets die Scheidung derselben Electricitätsmengen verbunden ist, den einfachsten Ausgangspunkt haben.

Da das lösende Wasser nur als das Mittel dient, in welchem die electrolytischen Verschiebungen stattfinden, so werden wir unbedenklich mit Wiedemann, Beetz, Quincke sagen können, dass der electricische Widerstand einer Lösung sich aus den Bewegungswiderständen zusammensetzt, welche die Bestandtheile des Electrolytes an den Wassertheilchen, aneinander und vielleicht noch an unzersetzten Moleculen des Electrolytes finden. Diese verschiedenen Hindernisse von einander zu trennen, wird indessen nicht leicht sein, besonders da dieselben, wie auch Quincke hervorhebt, nicht constant zu sein brauchen, sondern zum Beispiel von den Lösungsverhältnissen abhängen können. Der Vorgang der Leitung wird sich also auch unter diesen Gesichtspunkten im allgemeinen noch als ein verwickelter darstellen.

Anders aber gestaltet sich die Betrachtung, wenn man sich auf verdünnte Lösungen beschränkt. Für diesen Fall scheint ein einfacher Schluss nahezuliegen, der wesentlich zur Entwirrung der Erscheinungen beitragen muss, der aber meines Wissens bis jetzt nirgends ausgesprochen worden ist: In verdünnter Lösung wird das electricische Leitungsvermögen (ausser von der Anzahl der gelösten Moleculle) nur von den wandernden Bestandtheilen, nicht aber von deren Verbindung miteinander abhängen.

Je mehr nämlich die Anzahl der Wassertheilchen diejenige des Electrolytes überwiegt, desto mehr wird wesent-

lich nur die moleculare Reibung der Ionen an den Wassertheilchen, nicht aber ihre Reibung aneinander in Betracht kommen. Dann aber wird es, um ein Beispiel zu wählen, für das Chloratom gleichgültig sein, ob dasselbe aus KCl , $NaCl$, HCl u. s. w. electrolysirt wird. Es ist ja in allen Fällen dasselbe Chlor, nach Faraday verbunden mit derselben mitgeführten Electricitätsmenge, welches von der electrischen Scheidungskraft durch das Wasser getrieben wird.

Hiernach muss also jedem electrochemischen Elemente — z. B. dem H , K , Ag , NH_4 , Cl , J , NO_3 , $C_2H_3O_2$ — in verdünnter wässriger Lösung ein ganz bestimmter Widerstand zukommen, gleichgültig aus welchem Electrolyte der Bestandtheil abgeschieden wird. Aus diesen Widerständen, welche für jedes Element ein für allemal bestimmbar sein müssen, wird sich das Leitungsvermögen jeder (verdünnten) Lösung berechnen lassen.

Um Missverständnissen vorzubeugen, will ich zu dem eben Gesagten gleich folgendes hinzufügen.

Erstens kann man selbstverständlich nicht von vornherein behaupten, dass ein Atom, welches für sich wandert, denselben Widerstand finden wird, wie wenn es mit einem zweiten Atome zusammen aus einer Verbindung mit einem mehrwerthigen Elemente abgeschieden wird. Ob z. B. zwei einzeln wandernde Atome KK oder $ClCl$ aus zwei Molecülen KCl oder dergleichen sich mit derselben Leichtigkeit durch das Wasser schieben wie das Doppelatom K_2 oder Cl_2 , welches etwa aus dem Molecüle K_2SO_4 oder $BaCl_2$ entsteht, ist im allgemeinen nicht vorauszusehen.

Daher wird es auch nicht gleichgültig sein, ob z. B. das Chlorkalium, wie man gewöhnlich annimmt, in wässriger Lösung als einfach KCl existirt, oder ob es, wie manche neuere Chemiker für wahrscheinlich halten, zu Molecülen K_3Cl_3 oder ähnlichen zusammengehäuft ist.¹⁾

1) L. Meyer, Theorien der Chemie (2) p. 267.

Ebenso wird die Beweglichkeit beeinflusst werden, wenn die gelösten Körper etwa mit dem Wasser selbst chemische Verbindungen eingehen, oder, wie Quincke als den allgemeinsten Fall hervorhebt, wenn zwischen den gelösten und den lösenden Theilchen electriche Scheidungen (durch Contact) stattfinden, anstatt dass das Lösungsmittel bloss die Rolle eines mechanischen Trägers spielte. Zu diesen Fällen würde auch die Möglichkeit zu rechnen sein, welche Hittorf¹⁾ als von Thomsen sowie Berthelot aufgestellt anführt, dass z. B. die Salzsäure nicht als HCl sondern als $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ in der Lösung vorhanden wäre. Auch die wichtige Streitfrage, ob das Krystallwasser schon in der Lösung eine besondere Rolle spielt, oder erst bei der Festwerdung des Stoffes (vgl. § 6), muss hier erwähnt werden.

Da wir von dem Wesen einer „Lösung“ in der That sehr wenig wissen, so können wir Möglichkeiten, wie die eben genannten, sicher nicht von vornherein ausschliessen. Aber ebenso sicher dürfte sein, dass unter der Berücksichtigung aller der Möglichkeiten, welche die neuere Chemie aufstellt, einstweilen auf theoretische Anschauungen der Electrolyse überhaupt Verzicht geleistet werden müsste.

Einer Rechtfertigung bedürfen wir deswegen nicht, wenn wir, uns an die hergebrachten einfachsten chemischen Anschauungen haltend, den Versuch anstellen, wie weit dieselben, in Verbindung mit dem oben aufgestellten Satze von der unabhängigen Beweglichkeit der Bestandtheile, eine rationelle Auffassung der Electrolyse ermöglichen.

Vielleicht ergibt dieser Versuch in der Folge für die Chemie selbst, welche die Electrolyse bis jetzt auffallend wenig zu Rathe gezogen hat, einen Prüfstein oder einen Ausgangspunkt von Vorstellungen über die chemische Beschaffenheit der Lösungen, insbesondere über die Mole-

1) Wied. Ann. IV. p. 414.

culargrösse der gelösten Stoffe und ergänzt somit eine von den Chemikern schwer empfundene Lücke.¹⁾

Stellen wir uns nun von einem Electrolyte eine verdünnte Lösung von cylindrischer Gestalt vor, welche die Einheit des Querschnittes und der Länge besitzt. In dieser Volumeneinheit sollen m electrochemische Molecüle (chemische Aequivalente) des Electrolytes gelöst sein. Nach der Richtung der Cylinderaxe wirke die electromotorische Kraft (wegen der Längeneinheit können wir auch sagen das Potentialgefälle) Eins. Durch diese Kraft mögen die Jonen fortgeschoben werden: das Kation mit der Geschwindigkeit U , das Anion mit der Geschwindigkeit V in entgegengesetzter Richtung.

Es sei endlich ε die Menge positiver oder negativer Electricität, welche, nach dem Faraday'schen Gesetze für alle Electrolyte identisch, mit jedem Theilmolecüle sich fortschiebt.

Der Strom, welchen die electromotorische Kraft Eins im Cylinder von Länge und Querschnitt Eins erzeugt, heisst das Leitungsvermögen des betreffenden Stoffes und werde mit k bezeichnet. Andererseits ist dieser Strom nach Obigem gleich $\varepsilon(U + V)m$, oder, wenn $\varepsilon U = u$, $\varepsilon V = v$ gesetzt wird:

$$k = (u + v)m.$$

Den Factor, mit welchem die Molecülzahl m zu multipliciren ist, um das Leitungsvermögen einer (verdünnten) Lösung zu erhalten, nannten wir aber specifisches moleculares Leitungsvermögen des gelösten Körpers (§ 16, p. 152). Behalten wir für diese Grösse unsere Bezeichnung λ bei, so haben wir also:

$$(1) \quad u + v = \lambda.$$

1) Lothar Meyer sagt (l. c. p. 226): Die Mittel zur Bestimmung des Moleculargewichtes im flüssigen oder festen Zustande sind bis jetzt noch ganz unentwickelt. — Ferner (p. 278): Wir bewegen uns da auf einem rein hypothetischen Gebiete, auf dem auch dem kühnsten Fluge der Phantasie keine Schranke gesteckt ist.

Die Theile u und v , in welche so λ zerlegt ist, welche einzeln einem der beiden Ionen angehören, können wir kurz die „Beweglichkeit“ oder auch geradezu das „moleculare Leitungsvermögen“ des Ions in wässriger Lösung nennen.

Die Beziehung der Gleichung (1) kann offenbar auf jedes Maasssystem angewandt werden; wir wollen einstweilen unser bisheriges beibehalten.

Weiter ist nun das Verhältniss:

$$(2) \quad \frac{v}{u+v} = n,$$

die Hittorfsche Wanderungszahl des Anions (vgl. p. 160).

Aus den Gleichungen (1) und (2) können wir, wenn λ und n gegeben sind, die Beweglichkeiten der Ionen u und v einzeln berechnen, nämlich:

$$(3) \quad u = (1 - n)\lambda, \quad v = n\lambda.$$

Diese Berechnungen haben wir jetzt auszuführen.

Wenn man, um unsere Beziehungen an einem Beispiele zu prüfen, die Rechnung mit Hülfe der in Tab. IX und X gegebenen λ und n an einigen Kali- und Natronsalzen anstellt, so findet man aus dem:

	Chloride - Jodide	Nitrate	Acetate
für Kalium	$10^7 u = 48$	51	46
„ Natrium	$10^7 u = 31$	34	29

Ferner für:

	Cl	J	NO ₃	C ₂ H ₃ O ₂
aus dem Kalisalze . .	$10^7 v = 50$	52	45	23
„ „ Natronsalze . .	$10^7 v = 51$	51	46	23.

In diesen Beispielen sehen wir unsere Vermuthung, dass die Beweglichkeit eines Ions in verschiedenen Verbindungen die gleiche ist, mit grosser Annäherung bestätigt. Die Mittelwerthe der obigen Einzelbestimmungen geben für:

K	Na	Cl	J	NO ₃	C ₂ H ₃ O ₂
48,0	31,2	50,5	51,5	45,5	23,0

und von diesen weichen die einzeln berechneten Zahlen kaum stärker ab, als die Unsicherheit der ihnen zu Grunde liegenden λ und n erwarten liess.

Leider sind wir bis jetzt nicht in der Lage, diese directe Berechnung auf die Leitungsvermögen aller Elemente anwenden zu können, weil eben nicht überall zugleich das Leitungsvermögen und die Ueberführungszahl vorliegt. Insbesondere fehlt die letztere bei allen Lithium- und allen Kohlensäureverbindungen.

Man muss also bei der Berechnung der molecularen Leitungsvermögen u und v , nachdem man möglichst viele Beobachtungspaare zu directen Bestimmungen benutzt hat, die noch übrigen Einzelbeobachtungen λ oder n mit Hilfe der bereits gewonnenen u und v in den Gleichungen (1) und (2) verwerthen. In welcher Weise ich dies ausgeführt habe, bietet kein Interesse; ich gehe deswegen gleich dazu über, die Endzahlen mitzutheilen und die Werthe der λ und n , welche rückwärts sich aus ihnen ergeben, mit der Beobachtung zu vergleichen.¹⁾

22. Electrolyte aus zwei einwerthigen Bestandtheilen.

Ich setze die molecularen Leitungsvermögen:

	K	NH ₄	Na	Li	Ag	H	
$u \cdot 10^7 =$	48	47	31	21	40	278	
	Cl	Br	J	CN	F	NO ₃	ClO ₃ C ₂ H ₃ O ₂
$v \cdot 10^7 =$	49	53	53	50	30	46	40 23.

Dann ergibt sich folgender Vergleich unserer Hypothese mit der Erfahrung, indem man λ und n aus u und v nach Gleichung (1) und (2) (p. 170 und 171) berechnet.

Tabelle XIa.

	Mol. Leitungsvermögen $\lambda \cdot 10^7$.			Ueberführungszahl n des Anions.		
	beob.	ber.	ber.—beob.	beob.	ber.	ber.—beob.
KCl	97	97	\pm	0,51	0,50	-0,01
NH ₄ Cl . . .	95	96	+1	0,51	0,51	\pm
NaCl	81	80	-1	0,62	0,61	-0,01

1) Ich beschränke mich dabei auf eine Stelle weniger als früher, sowohl in λ als in n , weil die letzte Stelle hier fast immer werthlos sein würde.

	Mol. Leitungsvermögen $\lambda \cdot 10^7$			Ueberführungszahl n des Anions.		
	beob.	ber.	ber.-beob.	beob.	ber.	ber.-beob.
LiCl	70	70	\pm	—	0,70	—
HCl	323	327	+4	0,19	0,15	-0,04
KBr	104	101	-3	0,51	0,52	+0,01
NH ₄ Br . . .	103*	100	-3	—	0,53	—
NaBr	81*	84	+3	—	0,63	—
HBr	311	331	+20	0,19	0,16	-0,03
KJ	103	101	-2	0,50	0,52	+0,02
NH ₄ J	102	100	-2	—	0,53	—
NaJ	84	84	\pm	0,60	0,63	+0,03
LiJ	76	74	-2	—	0,72	—
HJ	328	331	+3	0,25	0,16	-0,09
KCN	101	98	-3	0,47	0,51	+0,04
KF	78	78	—	—	0,38	—
KNO ₃	92	94	+2	0,50	0,49	-0,01
NH ₄ NO ₃ . .	93	93	\pm	—	0,50	—
NaNO ₃ . . .	76	77	+1	0,61	0,60	-0,01
AgNO ₃ . . .	84	86	+2	0,53	0,53	\pm
HNO ₃	334	324	-10	0,14	0,14	\pm
KClO ₃ . . .	89	88	-1	0,46	0,45	-0,01
KC ₂ H ₃ O ₂ . .	70	71	+1	0,33	0,32	-0,01
NaC ₂ H ₃ O ₂ .	55	54	-1	0,43	0,43	\pm
AgC ₂ H ₃ O ₂ .	—	63	—	0,37	0,37	\pm

Wir haben hier aus den von uns aufgestellten molecularen Leitungsvermögen der 14 electrischen Elemente das Leitungsvermögen von 24 und die Ueberführungszahlen von 18 beobachteten Verbindungen abgeleitet, also zusammen 42 Grössen verglichen. Der Erfolg ist, wie ein Blick auf die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung zeigt, durchaus befriedigend.

Eine Abweichung, welche über diejenige Grenze der Ungenauigkeit hinaus reicht, die wir erwarten mussten (p. 163), kommt nur ein einziges Mal vor, nämlich bei der Ueberführungszahl des Jodwasserstoffes. Nun liegen für diesen Körper überhaupt nur zwei Beobachtungen Hittorf's vor, und da die Wasserstoffverbindung nur die Ueberführung des Anions bestimmen lässt, so erscheint ein Irrthum der Beobachtung hier leichter möglich als bei den Salzen. Eine Lösung von der Molecülzahl $m=1,4$ ergab $n=0,201$, eine solche von $m=0,066$ gab $n=0,258$. Nun liegt die Zahl $m=0,066$ bereits unterhalb der

Grenze, welche wir sonst zur Ableitung der n eingehalten haben. Sollte HJ sich ähnlich verhalten wie HCl, so wäre zunächst von 0,258 ein rasches Sinken der Zahl mit wachsender Concentration zu erwarten. In diesem Falle würden wir ein kleineres n erhalten haben, wenn zwischen $m = 1,4$ und $m = 0,066$ andere Beobachtungen vorlägen. Also diese einzige grössere Abweichung kann durch Nebenumstände bedingt sein.

Und so wird es nicht gewagt sein, wenn wir unseren a priori gefolgerten Satz von der unabhängigen Beweglichkeit der Ionen in verdünnter Lösung jetzt für die einwerthigen Verbindungen durch die Erfahrung bestätigt erklären.

Ich will dabei einstweilen die Frage, ob die in der Tabelle vorhandenen Abweichungen durch genauere Bestimmungen verschwinden werden, unbeantwortet lassen. Dass die aufgestellten molecularen Leitungsvermögen durch weitere Versuche noch kleine Abänderungen erfahren werden, steht freilich zu erwarten, doch bezweifle ich, dass dieselben so gross sein werden, um die Abweichungen verschwinden zu machen.

Es liegt eben auch die Möglichkeit vor, dass unser Satz, ähnlich wie das Dulong'sche Gesetz über die Atomwärme, nur genähert gilt; dies halte ich sogar für wahrscheinlich.

Ich will beispielsweise eine mögliche Ursache solcher Abweichungen anführen. Hittorf vermuthet nach seinen Versuchen¹⁾, dass in den Lösungen von KBr und KJ das Wasser einen dissociirenden Einfluss auf diese Salze äussere, besonders in verdünnten Lösungen, so dass also ein Bruchtheil des gelösten Salzes etwa als KOH und HJ vorhanden wäre. Da die letzteren Körper besser leiten als die Salze, so müssten die beobachteten Leitungsvermögen zu gross, die Ueberführungszahlen, welche nur aus dem Kalium und dem Brom oder Jod bestimmt werden,

1) Pogg. Ann. CIII. p. 37.

nicht aber aus dem Hydroxyl oder dem Wasserstoff, zu klein erscheinen. Letzteres findet sich wirklich in den obigen Zahlen, wenn auch in unbedeutendem Maasse, ausgesprochen. Und so könnte man diese Abweichungen, anstatt sie auf die Ungenauigkeit der Bestimmungen zu schieben, als eine Bestätigung der von Hittorf vermutheten Dissociation ansehen.

23. Zweiwertlige Metalle mit einbasischen Säuren.

Wir betrachten jetzt diejenigen Verbindungen, welche die electronegativen Bestandtheile der vorigen Gruppe mit mehrwerthigen positiven Bestandtheilen eingehen, z. B. BaCl_2 . Für diese Fälle haben wir uns bereits dahin ausgesprochen (p. 168), dass keineswegs von vornherein angenommen werden kann, zwei miteinander wandernde Elemente z. B. Cl_2 verhalten sich ebenso, wie wenn sie einzeln fortbewegt würden. Man kann nicht wissen, ob nicht die beiden Atome wie in dem Chlorgas sich bei ihrem Austritt aus dem Salze zu einem Molecül verbinden. Hierdurch aber würde ihre Beweglichkeit im Wasser vielleicht wesentlich geändert werden.

Berechnen wir also, um vorurtheilsfrei zu handeln, etwa aus den vorliegenden Chloriden die Beweglichkeit v des Chlors nach der Formel (p. 171):

$$v = \lambda \cdot n,$$

so erhalten wir:

	aus BaCl_2	SrCl_2	CaCl_2	MgCl_2	ZnCl_2
$10^8 \lambda = 794$		774	750	719	681*
$n = 62$		65	67	68	70
$10^8 \lambda \cdot n = 10^3 \cdot v = 492$		503	502	488	477

Dies ist aber fast genau die vorhin für das Chlor eingesetzte Beweglichkeit.

Zunächst müssen wir deswegen versuchen, wie weit überhaupt die Beweglichkeiten, die sich bei der Electrolyse der einwerthigen Verbindungen ergeben haben, gültig bleiben.

Lassen wir also die früheren Beweglichkeiten:

	Cl	Br	J	NO ₃
$v \cdot 10^7 =$	49	53	53	46

und setzen für:

	$\frac{1}{2}$ Ba	$\frac{1}{2}$ Sr	$\frac{1}{2}$ Ca	$\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Zn	$\frac{1}{2}$ Cu
$u \cdot 10^7 =$	29	28	26	23	20	29

so kommen wir auf folgende mit der Erfahrung verglichene Leitungsvermögen und Ueberführungszahlen der Salze.

Tabelle Xib.

	Mol. Leitungsvermögen $\lambda \cdot 10^7$			Ueberführungszahl α des Anions		
	beob.	ber.	ber.—beob.	beob.	ber.	ber.—beob.
BaCl ₂	79	78	—1	0,62	0,63	+0,01
SrCl ₂	77	77	±	0,65	0,64	—0,01
CaCl ₂	75	75	±	0,67	0,65	—0,02
MgCl ₂	72	72	±	0,68	0,68	±
ZnCl ₂	68*	69	+1	0,70	0,71	+0,01
BaBr ₂	88*	82	—6	—	0,65	—
CaBr ₂	73*	79	+6	—	0,67	—
ZnBr ₂	69*	73	+4	—	0,73	—
BaJ ₂	88*	82	—6	—	0,65	—
CaJ ₂	73*	79	+6	0,68	0,67	—0,01
MgJ ₂	—	76	—	0,66	0,70	+0,04
ZnJ ₂	70	73	+3	0,68	0,73	+0,05
Ba(NO ₃) ₂	69	75	+6	0,61	0,61	±
Ca(NO ₃) ₂	71	72	+1	0,59	0,64	+0,05
Mg(NO ₃) ₂	68	69	+1	—	0,67	—
Cu(NO ₃) ₂	72*	75	+3	0,59	0,61	+0,02

Man ersieht hieraus, dass moleculare Leitungsvermögen auch für die zweiwerthigen Metalle aufgestellt werden können und dass die vorhin den negativen einwerthigen Elementen zugetheilten Zahlen mit den ersteren zusammen die beobachteten Thatsachen einigermaassen darstellen. So gut wie bei den Verbindungen aus bloß einwerthigen Bestandtheilen stimmen freilich die jetzigen Resultate nicht überein. Theilweise mag das Beobachtungsmaterial dort sicherer gewesen sein, aber unerklärt bleibt z. B. der verhältnissmässig grosse Unterschied in dem beobachteten und berechneten Leitungsvermögen des Bariumnitrats. Einen Beobachtungsfehler argwöhne ich

hier um so weniger, als die Beobachtung zweimal ausgeführt wurde, mit wesentlich gleichem Erfolge.

Ein Versuch, alle Constanten dieser Gruppe, auch die der negativen Elemente ganz selbstständig aufzustellen, bessert die Resultate nicht erheblich.

24. Einwerthige Metalle mit zweibasischen Säuren.

Aus den Zahlen der Tabellen IX und X. (p. 157. 164) sieht man sofort, dass die Schwefelsäure und ihre Salze auch nicht angenähert mit denjenigen Verbindungen, die nur durch eine Verwandtschaftseinheit zusammengehalten werden, in dieselbe Gruppe eingestellt werden können. Dies folgt sogleich aus der Schwefelsäure selbst. Deren Ueberführungszahl n nämlich kommt dem n der Wasserstoffsäuren nahe. Wenn der Wasserstoff in jener und in den letzteren dieselbe Beweglichkeit besäße, so müssten auch die molecularen Leitungsvermögen nahe gleich sein. Statt dessen besitzt die Schwefelsäure nur etwa $\frac{2}{3}$ von den anderen, eine Zahl, welche kleiner ist als die früher aufgestellte Beweglichkeit des Wasserstoffs allein.

Berechnen wir gerade wie früher die Beweglichkeit v des Jons $\frac{1}{2}\text{SO}_4$, so kommt aus:

K_2SO_4	Na_2SO_4	H_2SO_4
$10^8 \lambda = 788$	634	2060
$n = 0,50$	0,63	0,20
$10^8 v = 10^8 \lambda n = 394$	399	412

also wieder fast übereinstimmende Zahlen.

Ich nehme die Kohlensäure hinzu und stelle folgende Beweglichkeiten auf:

$\frac{1}{2}(\text{K})_2$	$\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2$	$\frac{1}{2}(\text{Na})_2$	$\frac{1}{2}(\text{Li})_2$	$\frac{1}{2}(\text{Ag})_2$	$\frac{1}{2}(\text{H}_2)$
$10^7 u = 40$	37	22	11	32	166
$\frac{1}{2}(\text{SO}_4)$	$\frac{1}{2}(\text{CO}_3)$				
$10^7 v = 40$	36				

Man sieht, dass die Zahlen der Metalle hier um etwa 10 kleiner sind als in den einwerthigen Verbindungen des § 22. Wasserstoff aber ist um 112, d. h. etwa $\frac{2}{3}$ seines früheren Werthes 278 heruntergegangen.

Dann entsteht folgende Vergleichung.

Tabelle XIc.

	Mol. Leitungsvermögen $\lambda \cdot 10^7$			Ueberführungszahl n des Anions.		
	beob.	ber.	ber.—beob.	beob.	ber.	ber.—beob.
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$	79	80	+1	0,50	0,50	\pm
$\frac{1}{2} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	76	77	+1	—	0,52	—
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	63	62	—1	0,63	0,65	+0,02
$\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{SO}_4$	51	51	\pm	—	0,78	—
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{SO}_4$	—	72	—	0,56	0,56	\pm
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	206	206	\pm	0,20	0,19	—0,01
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{CO}_3$	78	76	—2	—	0,47	—
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	55	58	+3	—	0,62	—

Wir gelangen so zu einer guten Uebereinstimmung, wenn wir die Sulfate und Carbonate zu einer Gruppe zusammenfassen, d. h. den Metallen in beiden Verbindungen dieselbe Beweglichkeit zuschreiben. Immerhin ist unser Beobachtungsstoff hier etwas dürftig, und es ist zu wünschen, dass von den Lithiumsalzen sowie von einigen Carbonaten die Ueberführung bekannt wäre.

Zu einer grösseren Vorsicht in der hier vorliegenden Gruppe von Körpern mahnt nämlich der Umstand, dass durch den Eintritt einer grösseren Anzahl, insbesondere auch von mehr als zweierthigen Elementen die Möglichkeiten einer Anordnung der Atome im Molecül sich vermannichfachen, so dass man der Spaltung dieser Verbindungen durch den Strom weniger sicher ist. Auch könnten mehrere von der Chemie angenommene Molecüle in Lösung zu einem einzigen zusammentreten. In den Gruppen der §§ 22 und 23 fielen diese Möglichkeiten aus.

So ist an dieser Stelle auch die Oxalsäure zu erwähnen. Das neutrale Kalisalz derselben besitzt verdünnt das moleculare Leitungsvermögen $10^7\lambda = 80$ (p. 157), steht also dem Kaliumsulfat gleich. Infolge dessen würde dem Jon $\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{O}_4)$ die Zahl $10^7v = 40$ zukommen. Hittorf fand in einer etwa 20procentigen Lösung ($m = 2,6$) die Ueberführungszahl $n = 0,44$, welche der abgeleiteten Beweglichkeit des C_2O_4 nicht widersprechen würde.

Dies angenommen liegt aber in der Oxalsäure $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

selbst ein Widerspruch, denn deren moleculares Leitungsvermögen müsste demjenigen der Schwefelsäure gleich sein, während es factisch etwa $2\frac{1}{3}$ mal kleiner ist. (Tab. VIII.)

Hiernach würden wir schliessen, dass, wenn auch das Salz nach der Formel $K_2 | C_2O_4$ electrolysirt wird, dass die Säure nicht nach $H_2 | C_2O_4$ spaltet. — In der That nimmt die Chemie in der Oxalsäure Constitutionswasser an.

25. Schwefelsaure Salze von Magnesium, Zink und Kupfer.

In § 22 und 23 hatten wir gefunden, dass die einwerthigen negativen Bestandtheile bezüglich ihrer Electricitätsleitung sich nahe gleich verhielten, sie mochten mit ein- oder zweiwerthigen Metallen verbunden sein. Betrachten wir ebenso die letzte noch übrige Gruppe von Salzen, nämlich die Sulfate von Magnesium, Zink und Kupfer, also Verbindungen zweiwerthiger Metalle mit der zweibasischen Säure, indem wir diese Gruppe mit den beiden vorigen zusammenhalten, so sehen wir sofort, dass diese zweiwerthigen Bestandtheile sich ganz anders verhalten, wenn sie miteinander, als wenn sie mit einwerthigen Bestandtheilen verbunden sind.

Wir hatten dem Magnesium aus seinem Chloride die Beweglichkeit 23, dem Bestandtheile SO_4 aus dem Kalisalz die Zahl 40 gegeben. Anstatt der Summe 63 begegnen wir bei dem Leitungsvermögen des Magnesiumsulfats nur wenig mehr als der Hälfte dieser Zahl.

Wir werden hieraus schliessen, dass die Zusammensetzung des Magnesium- (und auch Zink- und Kupfer-) Sulfates in Lösung nicht durch die gewöhnlich geschriebene Formel $MgSO_4$ ausgedrückt wird. Es ist von grossem Interesse, dass die neuere Chemie in der That durch andere Erscheinungen zu der gleichen Annahme gelangt ist.¹⁾

Stellen wir einstweilen nach der angenommenen Zersetzungsformel $MgSO_4$ u. s. w. aus den beobachteten Lei-

1) Nach Erlenmeyer. Vgl. Lothar Meyer l. c. p. 277.

tungsvermögen und Ueberführungszahlen die Beweglichkeiten der SO_4 und der drei untersuchten Metalle in deren Sulfaten auf, so erhalten wir:

$$10^7 \cdot u = 14 \quad \frac{1}{2} \text{Mg} \quad \frac{1}{2} \text{Zn} \quad \frac{1}{2} \text{Cu} \quad \frac{1}{2} \text{SO}_4 \quad 10^7 \cdot v = 22$$

Die hieraus berechneten Leitungsvermögen und Ueberführungszahlen der Salze, verglichen mit der Beobachtung, werden wie oben zusammengestellt.

Tabelle XId.

	Mol. Leitungsvermögen $10^7 \Lambda$.			Ueberführungszahl μ des Anions.		
	beob.	ber.	ber.—beob.	beob.	ber.	ber.—beob.
$\frac{1}{2} \text{MgSO}_4$	37	36	—1	0,63	0,61	—0,02
$\frac{1}{2} \text{ZnSO}_4$	34	34	\pm	0,64	0,65	+0,01
$\frac{1}{2} \text{CuSO}_4$	33	34	+1	0,64	0,65	+0,01

Die drei Metalle verhalten sich nahe gleich. Die Uebereinstimmung ist gut.

26. Aetzkalkalien.

Die Aetzkalkalien besitzen in verdünnter Lösung ein viel grösseres moleculares Leitungsvermögen als alle Salze. Diese Ausnahmstellung der Hydrate hängt ohne Zweifel mit ihrem Wasserstoffgehalt zusammen, denn die langsame Wanderung des Kaliums und Natriums¹⁾ beweist, dass nicht etwa das Metall hier ungewöhnlich viel zum Leitungsvermögen beiträgt.

Um dem Gegenstande näher zu treten, müsste eine Frage erledigt sein, welche bis jetzt noch ganz offen liegt, nämlich in welche wandernden Bestandtheile das gelöste Hydrat zerfalle. Angenommen, dass es die Verbindung KOH ist, welche in Lösung zersetzt wird, so lässt sich bis jetzt nicht, weder durch die Ueberführungsversuche noch durch die an den Electroden ausgeschiedenen Zer-

1) Nach Wiedemann, vgl. Tab. X; für Kali bestätigt durch Bourgoin, Ann. d. chim. et phys. (4) XV. p. 48. 1868.

setzungsproducte, entscheiden, ob das Kation nur K und andererseits OH das Anion ist, oder ob nur O mit dem negativen Strome, und K nebst H mit dem positiven wandert. Die Ueberführung lässt sich offenbar nur am Kalium messen, und als Zersetzungsproducte treten, wie man leicht sieht, unter allen Umständen nur Wasserstoff und Sauerstoff in die Erscheinung. Dem ersteren lässt sich dabei durchaus nicht absehen, ob er selbst gewandert ist, oder ob er durch Kalium aus dem Wasser abgeschieden wird.

Bunge glaubt, dass nur Kalium das Kation bilde, und Wiedemann scheint derselben Ansicht zuzuneigen. Bourgoin andererseits spricht für die Zerlegung nach der Formel $KH|O$. Ich halte, obwohl Bourgoin's vermeintlicher Beweis, wie Wiedemann bemerkt, nicht Stich hält, letzteres für wahrscheinlicher, weil keine Veranlassung vorliegt, anzunehmen, das Hydroxyl OH, welches nach der ersteren Annahme doch wohl als Ganzes wandern müsste, besitze eine hervorragende Beweglichkeit. Dass dagegen der Wasserstoff als Kation sehr leicht beweglich ist, wissen wir schon von den Säuren.

Eine interessante Frage ist alsdann diejenige: ob K und H gleich schnell wandern, oder ob etwa der Wasserstoff dem Metall vorausseilt. Unmöglich darf man die letztere Annahme einstweilen nicht nennen.

Nach dem Ebengesagten braucht kaum betont zu werden, dass wir, wenn wir von einer Beweglichkeit des OH einerseits und des Metalles andererseits sprechen, nur die Theilnahme des Metalles an der Leitung mit der Summe der Leitungen durch die anderen beiden Elemente vergleichen wollen, ohne aber auszuschliessen, dass der Wasserstoff vielleicht nach der Kathode wandert.

Die molecularen Leitungsvermögen haben wir oben (Tab. IX) für die Hydrate von Kalium, Natrium, Lithium und Barium bestimmt; nur für Kali und Natron liegen beobachtete Ueberführungen von Wiedemann vor. Die-

selben gelten für mässig concentrirte Lösungen und sind deswegen für unsere Zwecke weniger genau.

Es liegt nun offenbar am nächsten der Versuch, ob die Metalle in den Aetzalkalien eine Beweglichkeit von ähnlicher Grösse besitzen wie in den Salzen. Auf diese Frage beschränke ich mich bei dem lückenhaften Material.

Wir setzen also wie früher (p. 172. 176)

$$\begin{array}{cccc} \text{für K} & \text{Na} & \text{Li} & \frac{1}{2}\text{Ba} \\ 10^7 \cdot \mu = 48 & 31 & 21 & 29 \end{array}$$

Dann erhalten wir für den Rest OH:

$$10^7 v = 141.$$

Die hieraus für die molecularen Leitungsvermögen λ und die Ueberführungszahlen $1 - n$ des Metalles berechneten Zahlen vergleichen sich alsdann mit der Beobachtung, wie folgt.

Tabelle Xie.

	Mol. Leitungsvermögen $10^7 \lambda$			Ueberführungszahl n des Kations.		
	beob.	ber.	ber. — beob.	beob.	ber.	ber. — beob.
KOH	198	189	— 9	0,23	0,25	+ 0,02
NaOH	178	171	— 7	0,16	0,18	+ 0,02
LiOH	150	162	+ 12	—	0,13	—
$\frac{1}{2}\text{BaO}_2\text{H}_2$	166	170	+ 4	—	0,17	—

Ist gleich die Uebereinstimmung nicht mit der früheren zu vergleichen (was theilweise auch an der Beobachtung liegen könnte), so bietet auch die Annäherung schon Interesse.

Von Bedeutung würde auch diesmal die Untersuchung der Ueberführungen im Lithion sein, ob hier wirklich die Wanderung des Metalles nur den 8. Theil zum Leitungsvermögen beiträgt.

Da die Beweglichkeit 141 des OH kleiner ist, als diejenige des Wasserstoffs allein (§ 22), so sehen wir, dass letzterer, es mag die Zerlegung so oder so geschehen, jedenfalls durch den Begleiter auf seiner Wanderung gehindert wird.

27. Uebersicht über die molecularen Leitungsvermögen der Jonen.

Stellen wir die in § 22—26 gefundenen Beweglichkeiten der electrolytischen Bestandtheile ihrer Grösse nach zusammen, wobei wir den mit der negativen Electricität wandernden Jonen negatives Vorzeichen geben, so kommt:

Tabelle XII.

H	$\frac{1}{2}\text{H}_2$	OH	J	Br	CN	Cl	K	NH ₄	NO ₃	ClO ₃
278	166	(-141)	-53	-53	-50	-49	48	47	-46	-40
$\frac{1}{2}\text{K}_2$	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	Ag	$\frac{1}{2}\text{NH}_4$	$\frac{1}{2}\text{CO}_3$	$\frac{1}{2}\text{Ag}_2$	Na	F	$\frac{1}{2}\text{Ba}$	$\frac{1}{2}\text{Cu}$	$\frac{1}{2}\text{Sr}$
40	-40	40	37	-36	32	31	-30	29	29	28
$\frac{1}{2}\text{Ca}$	$\frac{1}{2}\text{Mg}$	C ₂ H ₃ O ₂	$\frac{1}{2}\text{Na}_2$	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^*$	Li	$\frac{1}{2}\text{Zn}$	$\frac{1}{2}\text{Mg}^*$	$\frac{1}{2}\text{Zn}^*$	$\frac{1}{2}\text{Cu}^*$	$\frac{1}{2}\text{Li}_2$
26	23	-23	22	-22	21	20	14	12	12	11

28. Gang des Leitungsvermögens mit wachsendem Gehalt der Lösungen.

Nachdem uns im Vorausgehenden gelungen ist, einfache Beziehungen für die Leitungsvermögen verdünnter Lösungen aufzustellen, müssen wir den Versuch machen, wie weit eine solche Uebersichtlichkeit sich fortsetzt, wenn wir den weiteren Verlauf der Leitung mit wachsendem Lösungsgehalt in die Betrachtung ziehen. Wir werden sehen, dass die Anordnung der Lösungen nach der Zahl der gelösten Molecüle auch hier zu namhaften Erfolgen führt.

Wir betrachten zunächst die Verhältnisse bei unserer Normaltemperatur +18°.

Das Material, aus welchem wir zu schliessen haben, liegt numerisch am bequemsten in Tab. VII p. 148 und in übersichtlicherer graphischer Darstellung in den Curven von Taf. I und II vor. In die Zeichnungen sind auch einzelne Säuren, soweit ihr Verlauf zur Vergleichung mit den Salzen von Bedeutung ist, eingetragen.¹⁾

* In den Sulfaten von Mg, Zn und Cu.

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 242 und 268. 1876.

Das mir bemerkenswerth Erscheinende werde ich einzeln hervorheben.

1) Vor allem springt hier, wie wir schon gelegentlich bemerkten, sofort der gemeinsame Charakter aller der Curven ins Auge, durch welche wir das Leitungsvermögen der Lösungen als Function ihres Moleculargehaltes dargestellt haben. Während solche Curven, wenn man als Abscisse den gewöhnlichen Procentgehalt der Lösung setzt, einen äusserst verschiedenen Verlauf nehmen¹⁾, eine Menge von scharfen Schnitten miteinander haben, theilweise sogar nach oben gekrümmt ansetzen, um dann Wendepunkte zu zeigen, so fällt in der Anordnung nach electrochemisch äquivalenten Lösungen diese Mannichfaltigkeit fast vollkommen weg. Es ist eine Schaar von Curven entstanden, welche bei gleichem Charakter nur noch Grössenunterschiede aufweisen. Schnittpunkte der Curven kommen nur noch wenige vor, und diese wenigen Schnitte verlaufen ziemlich flach. Nur die Aetzkalkalien bilden Ausnahmen von dieser Behauptung, indem ihre Curven durch diejenigen einiger Salze scharf hindurchgehen. Hierüber werden wir nachher noch sprechen.

2) Sämmtliche Curven krümmen sich, vom Nullpunkte des reinen Wassers anfangend, zunächst der Abscisse zu. Ohne Ausnahme also wächst das Leitungsvermögen verzögert mit dem Moleculargehalt der Lösungen; die Anhäufung der Theilchen beeinträchtigt die Wirkung des einzelnen Molecüls. Dieser Satz erleidet bis jetzt keine einzige Ausnahme.²⁾ (Schon auf p. 153 hatte sich

1) Vgl. K. u. Grotrian, Pogg. Ann. CLIV Taf. III, CLIX Taf. V und p. 37 und Taf. I Fig. 4 dieses Aufsatzes.

2) Als wir nach Gewichtsprocenten rechneten, fanden wir freilich einzelne auch anfangs beschleunigte Leitungsvermögen. Eine Einschränkung des obigen Satzes liegt hierin aber doch nicht. Wenn man nämlich den Gehalt der Gewichtseinheit zu Grunde legt, so muss man folgerichtig auch das Leitungsvermögen auf Prismen von der Länge Eins und dem Gewichte Eins beziehen. Dadurch aber entstehen auch lauter im Anfange nach unten concave Curven.

dies darin ausgesprochen, dass das quadratische Glied der Interpolationsformel stets negativ war.)

3) Die anfängliche Krümmung der verschiedenen Curven ist von sehr verschiedener Grösse, worüber die Coëfficienten des quadratischen Gliedes (p. 153) den besten Aufschluss geben. Im Allgemeinen finden wir unter den Salzen die anfangs steileren Curven weniger stark gekrümmt, und zwar sind die Coëfficienten des quadratischen Gliedes nicht nur im Verhältniss zu den linearen, sondern sogar für sich schon im Allgemeinen um so kleiner, je grösser die linearen Coëfficienten sind.

Je besser also ein Salz leitet, desto geringer scheint auch die wechselseitige Beeinträchtigung der gelösten Theilchen zu sein.

4) Deutlich tritt hier andererseits eine quantitative Verschiedenheit der einzelnen Gruppen hervor. Vergleichen wir z. B. die Salze der einwerthigen Säuren untereinander, so zeigen die Jodide die geringste, die Nitrate die stärkste Krümmung. Schwefelsaure und kohlensaure Salze verhalten sich wenig verschieden.

Die Säuren selbst haben verhältnissmässig grosse zweite Coëfficienten.

Ueber diejenigen Körper, deren Leitungsvermögen vor der Sättigung ein Maximum zeigen, vgl. § 11, p. 41. Ein Minimum, wie bei der Schwefelsäure¹⁾, findet sich nirgends. Bei Aetznatron habe ich mich hiervon eigens überzeugt.

5) Ich habe schon früher eine Bemerkung Hittorf's mitgetheilt²⁾, dass diejenigen Salze, deren Leitungscurven ausnehmend schwach gekrümmt aufsteigen, insbesondere die Haloidsalze des Kaliums und Ammoniums, eine von der Concentration der Lösung ziemlich unabhängige relative Ueberführung der Bestandtheile aufweisen.

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 262. 1876.

2) Gött. Nachr. 1876. p. 223. Vgl. auch Hittorf in Wied. Ann. IV. p. 339. 1878.

Gegenseitig bedingend sind aber die beiden Eigenschaften nicht, wie man aus den essigsäuren Salzen erkennt. Die Ueberführungszahlen dieser Körper nämlich sind in den vorhandenen Beobachtungen Hittorf's nahe constant, während ihre Leitungscurven sich ziemlich stark krümmen.

6) Eine durch ihre starke Curvenkrümmung ausgezeichnete Gruppe bilden die Aetzalkalien. Vergleicht man z. B. in Taf. I Fig. 1 Jodkalium oder Jodammonium mit Aetznatron oder Aetzlithion, so leiten die letztgenannten Körper anfänglich bei weitem besser. Bei Molecülgehalten der Lösungen zwischen 3000 und 4000 aber gehen die Curven scharf durcheinander hindurch und von da an leiten die Salzlösungen wesentlich besser.

Hier muss jedoch auf die Unsicherheit hingewiesen werden, welche in den angenommenen Molecülzahlen der Aetzalkalien besteht. Wir haben als electrolytisches Molecül z. B. vom Aetzkali das von der Chemie angenommene Molecül KOH gesetzt. Sollte nun aber die electrochemische Zersetzung nach der Formel $\text{K} \begin{smallmatrix} \text{H} \end{smallmatrix} \text{O} > | \text{O}$ stattfinden, was wir schon auf p. 181 als mindestens nicht unmöglich erklärt haben, so würden in jedem Molecüle zwei Verwandtschaftseinheiten gelöst werden, das Molecül wäre doppelwerthig, und wir müssten nach unserem sonstigen Gebrauch $\frac{1}{2}\text{KOH}$ als electrochemisches Molecül einsetzen. Dadurch würden die Abscissenlängen zu jedem Punkte der Curve verdoppelt werden, und es würden sich die Aetzalkalien ohne auffallende Schnittpunkte in die Salzcurven einreihen, wie man an den punktirten Linien in Taf. I Fig. 1 sieht, welche für das Molecül $\frac{1}{2}(\text{KHO})$ und $\frac{1}{2}(\text{NaHO})$ gelten.

7) Unter den Curven der Salzlösungen fallen mehrere nahe zusammen, die also eine besondere Betrachtung verdienen.

Theilweise ist diese Congruenz sozusagen zufällig, wie z. B. bei Chlornatrium, Jodlithium und kohlelsaurem Kali, oder auch Fluorkalium und schwefelsaurem Ammon, bei

Chlorlithium und salpetersaurem Natron, endlich auch Jodnatrium, salpetersaurem Kali und Aethylithion, wenn man dem letzteren die doppelte Abscisse gibt (vgl. oben). Die „schlechter leitenden Metalle“ sind hier jedesmal so mit „besser leitenden“ Säuren verbunden, dass die Unterschiede sich ungefähr aufheben. Immerhin ist beachtenswerth, dass auch so verschiedenen Körpern so nahe gleiche Curven angehören.

8) Andere Electrolyte aber verbinden sich offenbar aus inneren Gründen zu zusammenhängenden Gruppen.

So habe ich schon früher¹⁾ für die einbasischen Säuren HCl , HBr , HJ , HNO_3 gezeigt, dass dieselben in Lösungen von gleicher Molecülzahl ein ungefähr gleiches Leitungsvermögen besitzen.

9) Derselbe Zusammenhang zeigt sich in auffallender Weise zwischen den Haloidsalzen des Kaliums und des Ammoniums. Vgl. auch p. 158. Chlorkalium und Chlorammonium fallen fast vollständig zusammen (Taf. II Fig. 1); das Bromid des Kaliums und die Jodide des Kaliums und Ammoniums (Taf. I Fig. 5 und 6) liegen dicht über den erstgenannten Salzen. Auch Cyankalium schliesst sich hier an.

Dass äquivalente Lösungen von Chlorkalium und Jodkalium gleich gut leiten würden, hat übrigens Hittorf aus seinen Versuchen über die Ueberführung in einem Gemisch beider Körper vorausgesagt.²⁾ Auch hat R. Lenz in der schon erwähnten Arbeit Versuche veröffentlicht, in denen beide Substanzen bis zu einem Moleculargehalt der Lösungen gleich 2 ungefähr gleichleitend gefunden wurden.³⁾

Aus Obigem folgt, dass die nahe Verwandtschaft, welche in der sonstigen Chemie zwischen den Haloiden sowie

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 268. 1876.

2) Hittorf, Pogg. Ann. CIII. p. 50. 1858.

3) R. Lenz, Mém. phys. d. Pétersb. 1876. p. 329; Pogg. Ann. CLX. p. 431. 1877.

zwischen Kalium und Ammonium besteht, sich auf dem Gebiete der Electrochemie wiederfindet.

Auch schwefelsaures Ammon und Kali, obwohl dieselben sich in Bezug auf ihre Löslichkeit im Wasser sehr verschieden verhalten, haben in äquivalenter Lösung ein nahe gleiches Leitungsvermögen, wonach also ein Zusammenhang des letzteren mit der Löslichkeit nicht ausgesprochen ist.

Hingegen steigt das Leitungsvermögen des Nitrates bei dem Ammonium merklich rascher als bei dem Kalium.

10) Eine ungefähre Uebereinstimmung des Leitungsvermögens findet sich ferner bei den Chloriden von Barium, Strontium und Calcium, während Chlor-magnesium beträchtlich zurücksteht.

11) Nahe gleich gut leiten endlich die Sulfate von Magnesium, Zink und Kupfer.

Betrachten wir ferner die Ungleichheiten, welche sich unter den verschiedenen Körpern zeigen. Es stehen

12) in allen untersuchten Verbindungen die Alkalimetalle nach der Grösse des Leitungsvermögens geordnet in der Reihenfolge Kalium und Ammonium, dann Natrium und endlich Lithium.

13) Die alkalischen Erden geben durchweg schlechter leitende Verbindungen als Kalium und Natrium, theilweise aber bessere als Lithium. Eine durchgehende Reihenfolge zeigen sie nicht; in den Chloriden folgen sie in der Reihe Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, in den Nitraten dagegen nicht.

14) Ueber den Einfluss des negativen Bestandtheils ergibt sich zunächst unter den Haloidsalzen, soweit dieselben untersucht worden sind, die Reihenfolge Jod, Brom, (Cyan), Chlor. Die Unterschiede sind unerheblich in den Kaliumverbindungen, grösser in den Natrium- und Lithiumsalzen.

15) Das Fluor steht beträchtlich hinter den genannten Elementen zurück.

16) Auch die salpetersauren und mehr noch die essigsaurer Salze leiten erheblich schlechter als die Haloidsalze.

17) Schwefelsaure, oxalsaure und kohlen-saure Salze leiten nicht sehr verschieden voneinander, aber schlechter als die Salze der einbasischen Mineralsäuren.

18) Ein besonders geringes Leitungsvermögen kommt den Salzen der zweiwerthigen Metalle mit der zweibasischen Schwefelsäure zu.

19) Eine naheliegende Frage betrifft einen etwaigen allgemeinen Zusammenhang des Leitungsvermögens mit dem Atomgewicht. Eine überall zutreffende Reihenfolge der Elemente nach dieser Eigenschaft besteht freilich nicht. Aber in den Gruppen Kalium, Natrium, Lithium, dann Jod, Brom, Chlor finden wir nach dem Ebengesagten überall das grössere Atomgewicht dem Leitungsvermögen günstig. In der Gruppe Barium, Strontium, Calcium, Magnesium gilt das nämliche für deren Haloidsalze (vgl. auch Tab. XII p. 183).

29. Das Aetzammoniak.

Ich habe um des äusseren Zusammenhanges willen den Aetzalkalien auch die Ammoniaklösungen hinzugefügt. Da unter den Salzen diejenigen des Ammoniums am besten leiten, da andererseits die Hydrate besser leiten als die neutralen Salze, so hoffte ich in dem wässerigen Ammoniak einen besonders guten Leiter zu finden. Ich hätte das Gegentheil wissen können, denn nach einem Citat¹⁾ hat schon Faraday bemerkt, dass „concentrirtes wässriges Ammoniak so schlecht leitet wie reines Wasser.“

Wenn letztere Bemerkung auch übertrieben ist, indem ganz reines Wasser²⁾ mindestens einige hundertmal schlechter leitet, als 30procentige Ammoniaklösung, so wurde doch meine Erwartung gänzlich getäuscht. Das Ammoniak-

1) Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie I, 2. p. 503.

2) K. Pogg. Ann. Ergbd. VIII. p. 1. (1876).

wasser ist ein Leiter ganz anderer, geringerer Ordnung als die Salze und die übrigen Aetzalkalien. In dem Maassstabe der übrigen Figuren eingezeichnet, würde die Ammoniakcurve sich kaum um die Dicke eines Striches über die Abscisse erheben.

Deswegen findet man die Curve in Taf. I Fig. 7 mit 100facher Ordinate. Hier sieht man sofort, wie nicht nur in den Dimensionen, sondern im ganzen Charakter die Curve sich durchaus von denen der übrigen Figuren unterscheidet. Will man von einer bestimmten Anfangsrichtung reden, so muss man dieselbe vertical aufsteigend nennen. In der That sieht man aus den zu 0,1 und 0,4% beobachteten Leitungsvermögen 2,35 und 4,61 (Tab. I p. 15), dass das Leitungsvermögen im ersten Anfang fast genau der Quadratwurzel aus dem Ammoniakgehalt proportional wächst. Demnächst wird schon bei $m=3$ ein Maximum erreicht, worauf die Curve langsamer und mit einem Wendepunkte wieder abfällt.

Zu fast denselben Bemerkungen gab früher schon die Essigsäure Veranlassung, welche ebenfalls in Wasser gelöst einen Leiter niedrigerer Ordnung ergab.¹⁾ Es ist auffallend, wie ähnlich die nach äquivalenten Lösungen dargestellten Curven der Essigsäure und des Ammoniaks verlaufen. (Taf. I Fig. 7).

Aus dem Verhalten des Ammoniaks können wir mit Sicherheit schliessen, dass seine wässerige Lösung nicht, wie in älteren und theilweise auch in neueren chemischen Lehrbüchern behauptet wird, als eine Lösung von Ammoniumhydrat, NH_4OH angesehen werden darf; ein Schluss, welcher aus ganz anderen Thatsachen, nämlich aus der Wärmeentwicklung bei der Bildung von Ammoniakwasser schon von J. Thomsen gezogen worden ist.²⁾

Ein weiteres Eingehen in diese Verhältnisse behalte ich einer zusammenhängenden Untersuchung der Leiter niederer Ordnung vor.

1) K. Pogg. Ann. CLIX. p. 263. 1876.

2) Pogg. Ann. CXLIH. p. 522. 1871.

Bemerken will ich hier nur noch, dass Mischungen von Ammoniak mit den sehr schlechten Leitern Kohlensäure, Essigsäure, Cyanwasserstoff, wie zu erwarten, sehr gut leitende Salze gab. So stieg das Leitungsvermögen $k \cdot 10^8$ eines 23procentigen Ammoniakwassers durch Einleiten von Kohlensäure von 3 auf 1100.

30. Saure Salze.

Eigenthümlich verhalten sich das saure schwefelsaure, kohlensaure und phosphorsaure Kali.

Doppeltkohlensaures Kali leitet nahezu so, als ob das überschüssige Aequivalent Kohlensäure gar nicht vorhanden wäre.

Doppeltschwefelsaures Kali dagegen hat in verdünnter Lösung beinahe dasselbe Leitungsvermögen, wie wenn nur das zweite Aequivalent Säure zersetzt würde, nicht aber das schwefelsaure Kali. Später leitet es schlechter, als es die Säure allein thun würde. Ganz auffallend ist hierbei der niedrige Temperaturcoefficient, welcher zwischen 0,0086 und 0,010 liegt. (Vgl. § 6.)

Das saure phosphorsaure Kali (KH_2PO_4) endlich hat ungefähr dasselbe Leitungsvermögen wie eine äquivalente Menge reiner Phosphorsäure, zeigt aber im Gegensatz zu deren kleinem Temperaturcoefficienten einen ähnlichen Einfluss der Temperatur wie die neutralen Salze.

Allgemeinere Regeln für saure Salze sind also aus diesen Körpern noch nicht zu entnehmen.

31. Gesetze des Temperatureinflusses auf das Leitungsvermögen.

Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob die Beziehungen, welche wir zwischen den Leitungsvermögen der Electrolyte aufgestellt haben, an Bedeutung sehr dadurch einbüßen, dass auf die Leitung ein so grosser Einfluss von der Wärme ausgeübt wird. Eine Aenderung des Leitungsvermögens um etwa 1 Proc. auf 1° ist die geringste, welche wir kennen; in der Regel steigt dieser

Einfluss auf das Dreifache, in einzelnen Fällen auf das Siebenfache. Das Leitungsvermögen der starken Natronlauge haben wir von -10° bis $+80^{\circ}$ auf den hundertfachen Betrag anwachsen sehen.

Bei näherer Ansicht aber findet man, dass unter den Temperaturcoefficienten selbst höchst einfache, merkwürdige Beziehungen herrschen, welche die obige Befürchtung beseitigen, die aber auch an sich, wie ich glaube, von grosser Bedeutung sind. Diese Verhältnisse sollen jetzt näher untersucht werden.

Um der Kürze willen sollen die Curven, welche den Temperaturcoefficienten zum Moleculargehalt als Abscisse darstellen, Temperaturcurven heissen. Dieselben finden sich in den Figuren der Tafeln I und II unter den Leitungscurven. Die interpolirten Tabellen VII (p. 148) liefern genauere numerische Anhaltspunkte.

Ich erinnere daran, dass wir als Temperaturcoefficient den Zuwachs des Leitungsvermögens (um 22°) auf 1° in Theilen des Leitungsvermögens bei 18° bezeichnen.

20) Die bis jetzt beobachteten Temperaturcoefficienten liegen zwischen 0,0087 oder $\frac{1}{115}$ (KHSO_4) und 0,072 oder $\frac{1}{14}$ (NaOH 43%). Dazwischen sind alle möglichen Werthe vertreten. Die neutralen Salze bleiben den äussersten Grenzen fern, denn die Zahlen liegen zwischen 0,0141 oder $\frac{1}{70}$ (KJ 55%) und 0,0412 oder $\frac{1}{24}$ ($\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 70%).

21) Im Gegensatz zu diesem weiten Spielraum stehen die engen Grenzen, denen wir bei verdünnten Lösungen begegnen. Wie das Leitungsvermögen der letzteren, so nimmt auch der Wärmeeinfluss auf die Leitung von verdünnten Lösungen eine sehr übersichtliche Gestalt an.

Ein Blick auf Taf. II Fig. 1 zeigt z. B., dass die Temperaturcurven der Chlormetalle, wenn sie auch später weit auseinandergehen, im Anfange alle nahe beisammen liegen und fast aus einem und demselben Anfangspunkt zu entspringen scheinen. Verlängert man den Zug der

beobachteten Curven bis zur Abscisse Null (reines Wasser), so erhält man die Anfangswerthe für:

NH_4Cl	KCl	$\text{NaCl, CaCl}_2, \text{BaCl}_2, \text{SrCl}_2$	LiCl, MgCl_2
0,0211	0,0215	0,0222	0,0232.

Es liegen also die Temperaturcoefficienten sehr verdünnter Lösungen zwischen den engen Grenzen 0,0211 und 0,0233 oder $\frac{1}{47}$ und $\frac{1}{43}$ eingeschlossen.

Hierauf haben wir schon früher hingewiesen.¹⁾

An den übrigen Gruppen der Electrolyte zeigt sich nun, dass dieses Verhalten der Chloride nicht vereinzelt oder zufällig dasteht. Die Jodide, Nitrate und Sulfate, Bromkalium, Fluorkalium, Cyankalium und oxalsaures Kali (Taf. I, Fig. 1, 2 und 3) zeigen dasselbe Ausstrahlen der Temperaturcurven von fast genau derselben Gegend aus. Auch die Anfangspunkte der kohlenſauren und der essigsauren Salze fallen nahe zusammen, liegen jedoch etwas höher als die vorhin genannten, nämlich zwischen 0,0238 und 0,0244 für die kohlenſauren, zwischen 0,0230 und 0,0255 für die essigsauren Salze.

22) Bei dem geringen Unterschiede der äussersten Werthe $0,0255 - 0,0211 = 0,0044$ oder $\frac{1}{230}$ unter allen Salzen, $0,0233 - 0,0211 = 0,0022$ oder $\frac{1}{450}$ unter den Salzen mit einbasischen Mineralsäuren dürfen wir also ohne weitere Erörterungen sagen, dass die Beziehungen, welche wir in § 16—27 für die Leitungsvermögen verdünnter Salzlösungen bei 18° aufgestellt haben, überhaupt bei mittlerer Temperatur gelten.

23) Auch die Temperaturcurven der Aetzalkalien strahlen von nahe einem und demselben Punkte aus, der aber tiefer liegt, als bei den Salzcurven; 0,0190 ist hier als der Temperaturcoefficient verdünnter Lösungen zu bezeichnen.

24) Aus meinen früheren Untersuchungen über die Säuren²⁾ entnehme ich, dass die einbasischen Säuren

1) K. und Grotrian, Pogg. Ann. CLIV. p. 229. 1875.

2) Pogg. Ann. CLIX. p. 264. 1876.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. VI

HCl, HBr, HJ und HNO_3 (und merkwürdiger Weise auch die Essigsäure) ebenfalls einen gemeinsamen Temperaturcoefficienten 0,016 in verdünnter Lösung besitzen, während 0,011 der Anfangswerth für die Schwefelsäure, 0,0095 für die dreibasische Phosphorsäure ist.

25) Da auch Weinsäure und Oxalsäure nur 0,018 beziehungsweise 0,014 aufweisen, das Kaliumsulfat sogar nur 0,0087, so mag darauf hingewiesen werden, dass es lauter wasserstoffhaltige Electrolyte sind, die einen geringen Einfluss der Wärme auf das Leitungsvermögen verdünnter Lösungen zeigen.

26) In der Verschiedenheit der gefundenen Grenzcöefficienten verschiedener Gruppen von verdünnten Electrolyten liegt die Bestätigung einer schon bei den Chloriden ausgesprochenen Behauptung (K. und Grotrian l. c.), die damals auf das geringe Leitungsvermögen des reinen Wassers gestützt wurde, dass es nämlich unmöglich ist, den Grenzcöefficienten als den Einfluss der Wärme auf das Leitungsvermögen des Wassers selbst anzusehen.

Sucht man nach einer Auslegung der gefundenen Thatsachen, so wird man also dieselbe wohl nur in der Annahme finden, dass die Widerstände der Jonen (den Wasserstoff ausgenommen) im Wasser alle durch die Temperatur im nahe gleichen Verhältniss geändert werden. Es ist dies ein höchst beachtenswerther Satz.

27) Mit steigendem Salzgehalte nehmen anfangs die Temperaturcoefficienten aller Salze mit einbasischen Säuren ab.¹⁾

Nur das Bariumnitrat (zweimal beobachtet) scheint eine Ausnahme zu machen. Vielleicht hängt diese mit der Abweichung zusammen, welche derselbe Körper bezüglich seines molecularen Leitungsvermögens gezeigt hat (p. 176).

Fluorkalium ist nicht hinreichend weit nach dem Anfangspunkte beobachtet worden, um zu entscheiden, ob

1) Vgl. auch K. und Grotrian p. 230.

die sehr flach gekrümmte Curve sich noch nach oben umbiegt.

28) So gut wie alle Temperaturcurven sind nach oben gekrümmt. Die wenigen kleinen Abweichungen können auf Beobachtungsfehlern beruhen.

29) Es bleiben die Temperaturcoefficienten abnehmend bis zu den stärksten untersuchten Lösungen bei sämmtlichen Kali- und Ammoniaksalzen, mit Ausnahme des Fluorkaliums, des kohlen-sauren und essigsauren Kali, sowie des Aetzkali. Die genannten vier Körper sind die einzigen Kaliumverbindungen, bei denen die Leitungsfähigkeit ein Maximum gezeigt hat.

30) Auch bei allen übrigen Körpern, soweit dieselben ein Maximum des Leitungsvermögens besitzen, tritt, und zwar vor der Erreichung des Maximums, ein Wachsthum des Temperaturcoefficienten ein. Sämmtliche Maxima rücken also, wie Beetz am Zinkvitriol zuerst bemerkt hat¹⁾, mit steigender Temperatur nach grösseren Salzgehalten.

Von diesem allgemeinen Verhalten macht nur die Salzsäure eine Ausnahme, indem sie einen nahe constanten Temperaturcoefficienten besitzt.²⁾

31) Die Salze des Kaliums und des Ammoniums, welche uns früher ein nahe gleiches Leitungsvermögen gezeigt haben, besitzen auch Temperaturcoefficienten von nahe derselben Grösse. Gleiches zeigt sich in den Gruppen Barium-, Strontium- und Calciumchlorid, dann Magnesium-, Zink- und Kupfersulfat, endlich Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff nebst Salpetersäure.

32) Schliesslich hebe ich noch das merkwürdige Gesamtverhalten der Leitungs- und der Temperaturcurven gegeneinander hervor. Bei der Be-

1) Pogg. Ann. CXVII. p. 17. 1862.

2) Grotrian, Pogg. Ann. CLI. p. 391. 1873.

trachtung von irgend einer der Zeichnungen, besonders auf Taf. II, wird man leicht bemerken, dass die Reihenfolge der Electrolyte, wenn auch nicht ausnahmslos, aber doch fast durchgängig oben und unten vertauscht ist. Die Temperaturcurven bilden sozusagen eine Art von verzerrtem Spiegelbild der Leitungscurven. Auch die in Taf. I Fig. 1 und 2 herrschenden grösseren Abweichungen verschwinden wesentlich, sobald man die Abscissen der Aetzalkalien verdoppelt.¹⁾

Also je besser ein Körper leitet, desto langsamer wächst im allgemeinen sein Leitungsvermögen mit der Temperatur; mit anderen Worten: Die Unterschiede des Leitungsvermögens verschiedener Körper vermindern sich im allgemeinen in höherer Temperatur.

32. Umwandlung der im Vorigen gebrauchten Molecülzahlen und der Leitungsvermögen in absolutes Maass.

Wir hatten uns bestimmte Zahlen für den Gehalt einer Lösung an electrolytischen Molecülen so verschafft, wie man es gewöhnlich thut, indem wir das auf das Wasserstoffatom bezogene Aequivalentgewicht eines Körpers als das Gewicht seines Molecüls behandelten. Wir setzten, unter Annahme des Cubikmillimeters [Cubikcentimeters] als Volumeneinheit, das Wasserstoffatom = 0,001 mgr [0,001 gr].

Wir haben ferner aus bekannten praktischen Gründen die Leitungsvermögen auf Quecksilber bezogen.

Wir wollen angeben, wie man von diesen der Beobachtung angeschlossenen Maassen zu Einheiten von wissenschaftlicher Bedeutung gelangt.

Dabei sollen die Grundeinheiten des Gauss-Weber'schen Maasssystems mgr, mm und sec gelten. In

1) Abermals eine Veranlassung, die Zersetzung so anzunehmen, dass in den Hydroxylverbindungen der Wasserstoff mit dem Metall wandert. (Vgl. p. 181 und 186.)

kleiner Schrift aber sollen noch die Zahlen beigefügt werden, welche für die Grundmaasse gr, cm und sec gelten.

Die Moleculargehalte der Lösungen, ausgedrückt in electrochemischen Aequivalenten. Bei der Willkür in der Annahme über die Grösse des Moleculs wird man dasjenige Maass wählen, welches die grösste Bequemlichkeit bietet. Für electrolytische Zwecke liegt es also am nächsten, die Molecüle nach der mit ihnen verbundenen, beziehungsweise, mit ihnen wandernden Electricitätsmenge zu zählen. Nach dem von W. Weber eingeführten und eingebürgerten Ausdrücke würden wir diese Zählung also nach „electrochemischen Aequivalenten“ vornehmen.

Unter electrochemischem Aequivalent eines Electrolytes versteht man ja diejenige Menge desselben, zu deren Zerlegung die Electricitätsmenge Eins nothwendig ist, d. h. diejenige Menge von Electricität, die von dem Strome Eins in der Zeiteinheit durch den Querschnitt der Leitung befördert wird. Positive Electricität nach der einen Seite zählt dabei gerade so, wie negative nach der entgegengesetzten Seite.

Die Zerlegung des Electrolytes findet nun dadurch statt, dass mit dem Kation eine bestimmte Menge positiver, mit dem Anion die gleiche Menge negativer Electricität wandert. Und so kann man auch von dem electrochemischen Aequivalente jedes Bestandtheils reden, indem man darunter diejenige Menge des letzteren versteht, mit welcher die Einheit positiver oder negativer Electricität wandert. Die Bestandtheile können chemisch einfach sein oder eine Gruppe von Elementen umfassen.

Nach dem Faraday'schen Gesetze ist das electrochemische Aequivalent eines Körpers seinem chemischen Aequivalentgewicht oder dem von uns so genannten electrochemischen Moleculargewichte proportional.

Gehen wir, wie gewöhnlich, vom Wasser aus. Nach den bisherigen Messungen ist, wie ich gezeigt habe,¹⁾ 0,00942 mg [0,000942 g; im Gramm-Centimetersystem ist nämlich die Stromeinheit 100 mal so gross] die Wassermenge, welche durch den Strom Eins nach electromagnetischem Weber'schen Maasse in 1 sec zersetzt wird.

Hiervon der neunte Theil, also $0,001047 = \frac{1}{955}$ mg [$0,001047 = \frac{1}{955}$ g], ist das electrochemische Aequivalent des Wasserstoffs, d. h. mit dieser Wasserstoffmenge wandert die nach electromagnetischem Maasse gemessene Einheit der positiven Electricitätsmenge durch die Flüssigkeit.

Irgend ein anderer electrolytischer Bestandtheil vom chemischen Aequivalentgewichte A besitzt demnach das electrochemische Aequivalent:

$$0,001047 \cdot A \text{ mg } [0,001047 \cdot A \text{ g}].$$

Hatten wir bis jetzt 0,001 mg [0,001 g] Wasserstoff als Moleculargrösse willkürlich eingesetzt, so sieht man, dass die neue rationelle Einheit hiervon nur wenig verschieden, nämlich gleich 1,047 [$0,1047$] mal der früheren ist.

Wir führen also die Anzahl M der gelösten electrochemischen Aequivalente (mm, mg, sec) ein, wenn wir die früheren willkürlichen Molecülzahlen m (Tab. I und VII) mit $\frac{1}{1,047} = 0,955$ [$\frac{1}{0,1047} = 9,55$] multipliciren; mit anderen Worten, wenn wir die früheren m um $\frac{1}{955}$ ihres Werthes verkleinern:

$$M = 0,955 \cdot m \text{ } [9,55 \cdot m].$$

Die Leitungsvermögen in absolutem Maasse. Unsere Leitungsvermögen k der Lösungen sind auf Quecksilber von 0° bezogen. Dividirt man k in den absoluten Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 mm Länge und 1 qmm Querschnitt, d. i. $9700000 \frac{\text{mm}}{\text{sec}} [1 \text{ cm und } 1 \text{ qcm; } 97000 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}]$, so bekommt man den absoluten Widerstand der Einheit der Flüssigkeitssäule gleich $\frac{9700000}{k} \frac{\text{mm}}{\text{sec}} [\frac{97000}{k} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}]$.

1) Pogg. Ann. CXLIX. p. 179. 1873.

Das Leitungsvermögen in absolutem Maasse K ist also:

$$K = \frac{k}{9700000} = \frac{k \cdot 1,03}{10^7} \left[\frac{k \cdot 1,03}{10^8} \right],$$

mit anderen Worten: Zu den in den bisherigen Tabellen enthaltenen Zahlen (welche $k \cdot 10^8$ vorstellen) den dreissigsten Theil hinzugefügt, gibt das mit 10^{15} multiplicirte absolute Leitungsvermögen der Lösungen.

Das moleculare Leitungsvermögen. Diese Grösse, d. h. der Grenzwert, welchem sich das Verhältniss des Leitungsvermögens zum Moleculargehalte bei wachsender Verdünnung annähert, wird in den eben eingeführten absoluten Maassen ausgedrückt, wenn wir die Zahlen λ (Tab. VIII und IX) mit $\frac{1,047}{9700000} = \frac{1,08}{10^7}$ multipliciren:

$$\Lambda = \frac{1,08}{10^7} \lambda \left[\frac{1,08}{10^8} \lambda \right].$$

33. Die absoluten Geschwindigkeiten der electrolytischen Wanderung.

Wie rasch die Ionen unter irgend welchen Verhältnissen sich fortschieben, ergibt sich leicht aus dem Vorigen.

Eine Säule von 1 mm Länge und 1 qmm Querschnitt enthalte in Lösung die Anzahl M electrochemischer Aequivalente eines Electrolytes. Das absolute Leitungsvermögen sei K , und die electromotorische Kraft Eins wirke nach der Axe der Säule.

Wenn U und V die Geschwindigkeiten des Kations und des Anions in diesem Falle, so ist die Stromstärke (vgl. auch p. 170):

$$M(U + V) = K$$

also:

$$U + V = \frac{K}{M} = \frac{k \cdot 1,03}{10^7 m \cdot 0,955} \frac{\text{mm}}{\text{sec}} \quad (\text{vgl. vor. S. und oben}),$$

oder:

$$U + V = \frac{k \cdot 1,08 \text{ mm}}{m \cdot 10^7 \text{ sec}} \left[\frac{k \cdot 1,08 \text{ cm}}{m \cdot 10^8 \text{ sec}} \right].$$

Hieraus ergibt sich zu jeder Lösung vom gegebenen Leitungsvermögen k und Moleculargehalte m (welche Grössen in unserem alten Maasse auszudrücken sind, Tab. I und VII), die zu der absoluten electromotorischen Kraft Eins zugehörige wechselseitige Geschwindigkeit $U+V$ der Ionen.

Ist ausserdem noch die Ueberführungszahl n (des Anions) bekannt, so hat man, weil:

$$U:V = (1-n):n,$$

die einzelnen Geschwindigkeiten:

$$U = (1-n) \frac{k \cdot 1,08 \text{ mm}}{m \cdot 10^7 \text{ sec}} \text{ des Kations.}$$

$$V = n \frac{k \cdot 1,08 \text{ mm}}{m \cdot 10^7 \text{ sec}} \text{ des Anions.}$$

[10⁸ für Gramm-Centimeter.]

Wegen der Kleinheit der absoluten Einheit der electromotorischen Kraft sind U und V sehr klein. Multiplicirt man mit 10¹¹ [10⁹], so hat man diejenige electromotorische Kraft, welche in England 1 Volt genannt wird, die nahe gleich $\frac{8}{9}$ Daniell ist, als Triebkraft angenommen.

Wie sich die Geschwindigkeiten der Ionen für concentrirtere Lösungen gestalten, will ich einstweilen nur an einigen Beispielen zeigen, für welche ausreichende Ueberführungszahlen von Hittorf vorliegen. Ich wähle erstens ein Salz, welches nahe constante Ueberführungszahlen und ein dem Gehalte möglichst proportionales Leitungsvermögen zeigt, das Chlorammonium; demnächst das Chlormagnesium wegen seiner gerade umgekehrten Eigenschaften und endlich die Schwefelsäure.¹⁾ Die Leitungsvermögen k sind der Tab. VII (p. 148), die Ueberführungszahlen n des Anions einer graphischen Aufzeichnung von Hittorf's Beobachtungen entnommen. Zu den letzten, eingeklammerten Werthen

1) Bei der Schwefelsäure wird die nicht bewiesene Unterstellung gemacht, dass in allen Concentrationen die Zerlegung in H₂ und SO₄ erfolgt.

mussten die n aus einer Verlängerung der Curven über die Grenzen der Beobachtung hinaus abgeleitet werden; sie sind deswegen nur Näherungen.

In der folgenden Tabelle bedeutet m wie früher die in 1 cmm der Lösung enthaltene Molecülzahl der oben angegebenen Electrolyte, $H = 0,001$ mg angenommen.

Unter der Wirkung einer electromotorischen Kraft $10^{11} \frac{\text{mm} \frac{1}{2} \text{mg} \frac{1}{2}}{\text{sec}^2} = 1 \text{ Volt} = \frac{1}{3} \text{ Daniell}$ auf eine Säule aus dieser Lösung von 1 mm Länge haben die Bestandtheile in $\frac{\text{Millimetern}}{\text{Secunden}}$ die angegebenen Geschwindigkeiten U beziehungsweise $V \cdot 10^{11}$. Die neben $m=0$ stehenden Zahlen sollen die Geschwindigkeiten in grosser Verdünnung bedeuten. Ueber ihre Ableitung siehe folgenden Abschnitt.

Tabelle XIII.

m	$\text{NH}_4 + \text{Cl}$		$\text{Mg} \frac{1}{2} + \text{Cl}$		$\text{H} + \frac{1}{2} \text{SO}_4$	
	$U \cdot 10^{11}$	$V \cdot 10^{11}$	$U \cdot 10^{11}$	$V \cdot 10^{11}$	$U \cdot 10^{11}$	$V \cdot 10^{11}$
0	0,0502	0,0529	0,0246	0,0529	0,179	0,043
0,5	0,0490	0,0514	0,0218	0,0493	0,175	0,039
1	0,0473	0,0501	0,0187	0,0452	0,166	0,034
2	0,0449	0,0477	0,0142	0,0383	0,153	0,031
4	0,0412	0,0445	0,0084	0,0265	0,125	0,027
6			0,0049	0,0178	0,095	0,025
8		$\frac{\text{mm}}{\text{sec}}$	0,0025	0,0109	0,071	0,022
10			0,0011	0,0056	0,0518	0,0188
12				$\frac{\text{mm}}{\text{sec}}$	0,0370	0,0160
14					0,0263	0,0134
16					0,0185	0,0109
18					0,0129	0,0087
(20)					0,0088	0,0069
(22)					0,0059	0,0054

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die Beweglichkeit eines jeden Bestandtheiles mit wachsender Concentration stetig abnimmt, dass diese Abnahme aber sehr verschieden gross ist. Sie betrifft bei dem Salmiak das Chlor und das Ammonium fast gleichmässig und beträgt bis zur gesättigten Lösung ($m = 5$) etwa ein Fünftel des Anfangswerthes. In der Verbindung mit dem

Magnesium dagegen büsst das Chlor seine Anfangsbeweglichkeit, die derjenigen im Chlorammonium nahe gleich ist, schliesslich bis auf den zehnten Theil ein. Das Magnesium selbst ist in gesättigter Lösung nicht einmal den zwanzigsten Theil so beweglich wie im Anfange. In der Schwefelsäure endlich sinkt SO_4 bis auf den achten, Wasserstoff sogar bis auf den dreissigsten Theil des Anfangswerthes hinab. Dabei ist die stärkste obige Säure eine solche von etwa 68 Procent, also von dem Minimum des Leitungsvermögens (85 Procent) noch ziemlich weit entfernt.

34. Die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen in verdünnten Lösungen.

Während wir bis zu grösseren Lösungsgehalten die Beweglichkeiten der Bestandtheile nur an einigen Beispielen durchgerechnet haben, der Zukunft die Frage überlassend, wie diese Verhältnisse in Gesetze aufzulösen sind, wollen wir die Elemente in verdünnter Lösung wieder vollständig behandeln. Für diesen Fall liegen ja durch den Satz von der unabhängigen Beweglichkeit der Bestandtheile (§ 21—27) die Erscheinungen bereits geordnet vor.

Es wird auch nur einer ganz einfachen Reduction bedürfen, um aus dem früheren Materiale die absoluten Grössen zu gewinnen. Wir hatten nämlich das auf unsere früheren Maasse bezogene moleculare Leitungsvermögen λ eines Electrolytes in verdünnter Lösung definirt durch die Beziehung (p. 160, 170):

$$\lambda = u + v = \frac{k}{m},$$

worin:

$$u = (1 - n) \lambda, \quad v = n \lambda.$$

Es bedeuten also:

$$u = (1 - n) \frac{k}{m} \quad \text{und} \quad v = n \frac{k}{m}$$

die in § 22—26 aufgestellten molecularen Beweglichkeiten der Ionen.

Nach p. 200 ergeben sich dieselben Grössen in absolutem Maasse als:

$$U = \frac{1,08}{10^7} u \text{ und } V = \frac{1,08}{10^7} v \frac{\text{mm}}{\text{sec}}.$$

[10⁶ für Centimeter-Gramm.]

Diese Zahl U oder V ist also die Geschwindigkeit, welche einem Jon in verdünnter Lösung durch die absolute Einheit der electromotorischen Kraft, die auf die Längeneinheit der Lösung wirkt, mitgetheilt wird. Durch Multiplication mit 10^{11} [10^9] erhalten wir also die Geschwindigkeit $10800 \cdot u$ (oder v) $\frac{\text{mm}}{\text{sec}}$ [$\frac{108 \text{ cm}}{\text{sec}}$], welche der electromotorischen Kraft 10^{11} [10^9] = 1 Volt auf 1 mm [cm] entspricht. Der Kraft 1 Daniell auf die Säule von 1 mm Länge entspricht eine um den achten Theil grössere Geschwindigkeit.

Für Wasserstoff in einbasischen Säuren z. B. erhält man auf 1 $\frac{\text{Volt}}{\text{mm}}$ die Geschwindigkeit $10^{11} U = 10800 \cdot 0,0000278 = 0,300 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$. Andere Zahlenresultate siehe in Tab. XIV.

35. Die treibenden Kräfte mechanisch gemessen.

Wenn die Geschwindigkeit U zu dem Potentialgefälle Eins gehört, so gibt nach dem Ohm'schen Gesetze $E = \frac{1}{U}$ das Potentialgefälle, welches für die Geschwindigkeit Eins nöthig ist.

Wir wollen die treibenden Kräfte aber noch in gewöhnlichem Gewichtsmaasse ausdrücken. W. Weber und R. Kohlrausch haben bei ihrer Vergleichung der electromotorischen und der mechanischen Stromeinheit schon vor 22 Jahren eine solche Rechnung zuerst ausgeführt, bezogen auf Wasser, welches mit Schwefelsäure zum Maximum der Leitungsfähigkeit angesäuert ist. Wir wissen aber jetzt, dass in dieser Flüssigkeit nicht das Wasser, sondern wahrscheinlich nur die Schwefelsäure zersetzt wird, und des-

1) Abb. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. V. p. 270; Pogg. Ann. XCIX. p. 21. 1856.

wegen haben die damals berechneten Zahlen nicht die Bedeutung, welche W. und K. denselben beilegen zu müssen glaubten. Abgesehen von dieser Auffassung der Electrolyse selbst aber werden wir auf derselben Grundlage schliessen können, wie W. und K.

Diese Grundlage der Berechnung besteht in der Annahme, dass die electrolytische Fortschiebung der Theilchen ausschliesslich durch die ganze Wirkung der electromotorischen Kräfte auf die wandernden Electricitäten verursacht wird. Wer eine Leitung der Electricität ohne Zersetzung, sowie andererseits eine directe Wirkung der electromotorischen Kraft auf die ponderable Substanz ausschliesst — und beides thut die Physik gegenwärtig, — der muss auch die obige Grundlage als richtig anerkennen.

Nun übt ein in absolutem Maasse gemessenes Potentialgefälle (electromotorische Kraft auf die Längeneinheit) E auf jede Electricitätsmenge Eins eben die in absoluten Krafteinheiten gemessene Kraft E aus, d. h. eine Kraft, welche der Masse von 1 mg [1 g] in 1 sec die Geschwindigkeit $E \frac{\text{mm}}{\text{sec}} \left[\frac{E \text{ cm}}{\text{sec}} \right]$ ertheilen würde. Da nun das Gewicht von 1 mg [1 g] der Masse von 1 mg [1 g] in 1 sec die Geschwindigkeit $9810 \frac{\text{mm}}{\text{sec}} \left[\frac{981 \text{ cm}}{\text{sec}} \right]$ ertheilt, so ist eine Kraft von E absoluten Einheiten gleich dem Gewichte von $\frac{E}{9810}$ mg $= \frac{E}{9810 \cdot 10^6} \text{ kg} \left[\frac{E}{981 \text{ g}} = \frac{E}{981000} \text{ kg} \right]$.

Damit ein electrolytischer Bestandtheil mit der Geschwindigkeit 1 wandert, wird, wie oben gefunden, ein Potentialgefälle $E = \frac{1}{U}$ (beziehungsweise $\frac{1}{V}$) gefordert, wo U die (p. 200) gegebene Bedeutung besitzt. Hierdurch wird auf die Electricitätseinheit im Electrolyte, mit anderen Worten auf jedes wandernde electrochemische Aequivalent, die Kraft ausgeübt gleich:

$$\frac{1}{U \cdot 9810 \cdot 10^6} \text{ kg-Gewicht} \left[\frac{1}{U \cdot 981000} \right].$$

Wollen wir endlich noch die Kraft berechnen, welche auf die Mengeneinheit der Substanz ausgeübt werden muss, so haben wir nur noch das chemische Aequivalentgewicht A derselben einzuführen. Auf jedes Milligramm [Gramm] Substanz kommt die Anzahl $\frac{955}{A} \left[\frac{9550}{A} \right]$ electrochemische Aequivalente, mit welcher Anzahl also die obige Kraft zu multipliciren ist. Dies ergibt:

die Kraft, welche auf 1 mg [1g] eines Jons wirken muss, damit dasselbe mit der Geschwindigkeit $1 \frac{\text{mm}}{\text{sec}} \left[1 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right]$ wandert, hat die Grösse $\frac{955}{UA \cdot 9810 \cdot 10^8}$

oder:

$$\frac{0,974}{10^7} \frac{1}{UA} \text{ kg-Gewicht} \left[\frac{0,00974}{UA} \right],$$

(beziehungsweise V überall für ein Anion).

Nehmen wir z. B. 1 mg Wasserstoff in der verdünnten Lösung einer einbasischen Säure, so haben wir $A = 1$, $U = \frac{0,900 \text{ mm}}{10^{11} \text{ sec}}$, also die Kraft = 32500 kg-Gewicht.

[Im Centimeter-Gramm-System wird die tausendfache Menge mit zehnfacher Geschwindigkeit bewegt, also ist die Kraft 10000 mal grösser. Wir bekommen in der That = $325 \cdot 10^4$ kg-Gewicht.]

Nehmen wir als zweites Beispiel die von Weber und R. Kohlrausch behandelte Schwefelsäurelösung von maximalem Leitungsvermögen (1,224 spezifisches Gewicht, 30,4 Procent H_2SO_4)¹⁾ oder $m = 7,59$, unterstellen dabei, dass nur die H_2SO_4 zerlegt werde, so finden wir aus Tab. XIII (p. 201):

für Wasserstoff $A = 1$ $U = 0,076 \cdot 10^{-11}$,

für $\frac{1}{2}\text{SO}_4$ $A = 48$ $V = 0,023 \cdot 10^{-11}$.

Um in dieser Lösung 1 mg eines Bestandtheiles mit $1 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$ zu befördern, muss auf diese Menge also wirken

bei Wasserstoff eine Kraft gleich 128000 kg-Gewicht

bei SO_4 „ 9000 „ „

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 260. 1876.

Für alle beobachteten Elemente in verdünnter Lösung enthält die folgende Tabelle die mit 10^{11} multiplicirten absoluten Beweglichkeiten U oder V , demnächst die Geschwindigkeiten, welche die electromotorische Kraft von 1 Daniell in einer Säule von 1 mm Länge hervorbringt, endlich noch die Kraft in Kilogrammen, welche auf jedes Milligramm des Jons ausgeübt werden muss, damit die Geschwindigkeit desselben $1 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$ beträgt.

Tabelle XIV.

Salze mit einwerthigen Säuren.				Einwerthige Metalle mit zweiwerthigen Säuren.			
	1 mm lange Säule. Geschwindigkeit beträgt durch electro- motorische Kraft	Wenn Geschwin- digkeit = 1 $\frac{\text{mm}}{\text{sec}}$, so erfährt jedes Milli- gramm die Kraft			1 mm lange Säule. Geschwindigkeit beträgt durch electro- motorische Kraft	Wenn Geschwin- digkeit = 1 $\frac{\text{mm}}{\text{sec}}$, so erfährt jedes Milli- gramm die Kraft	
	$10^{11}=1\text{Volt. 1 Daniell.}$				$10^{11}=1\text{Volt. 1 Daniell.}$		
	$\frac{\text{mm}}{\text{sec}}$	$\frac{\text{mm}}{\text{sec}}$	Kilogr.- Gewicht.		$\frac{\text{mm}}{\text{sec}}$	$\frac{\text{mm}}{\text{sec}}$	Kilogr.- Gewicht.
H . . .	0,300	0,337	32500	H ₂ . .	0,179	0,201	54500
K . . .	0,052	0,058	4800	K ₂ . .	0,043	0,048	5800
NH ₄ . .	0,050	0,056	10800	(NH ₄) ₂	0,039	0,044	13700
Na . . .	0,034	0,038	12500	Na ₂ . .	0,024	0,027	17800
Li . . .	0,022	0,025	61600	Li ₂ . .	0,012	0,014	113000
Ag . . .	0,043	0,048	2100	Ag ₂ . .	0,034	0,039	2600
Cl . . .	0,053	0,059	5200	SO ₄ . .	0,043	0,048	4700
Br . . .	0,057	0,065	2100	CO ₃ . .	0,039	0,044	8300
J	0,057	0,065	1300				
F	0,032	0,036	16000				
CN . . .	0,054	0,061	7000				
NO ₃ . .	0,049	0,055	3200				
ClO ₃ . .	0,043	0,048	2700				
C ₆ H ₅ O ₂	0,025	0,028	6700				
Ba . . .	0,031	0,035	4500				
Sr . . .	0,030	0,034	7300				
Ca . . .	0,028	0,031	17700				
Mg . . .	0,025	0,028	33000				
Zn* . .	0,022	0,024	13900				
Cu* . .	0,031	0,035	9800				

Zweiwerthige Metalle mit
Schwefelsäure.

Mg . .	0,015	0,017	54000
Zn . .	0,013	0,014	23000
Cu . .	0,013	0,014	24000
SO ₄ . .	0,024	0,027	8600

Es handelt sich also, wie bereits Weber und R. Kohlrausch entwickelten, um immense Kräfte, welche zur Anwendung kommen müssen, damit die Jonen schneckenartig

um 1 mm in der Secunde durch das lösende Wasser vorwärts geschoben werden. Diese Kräfte, wie oben, auf die Masseneinheit des bewegten Bestandtheils bezogen, sind nach der Substanz von sehr verschiedener Grösse. Während an einem Milligramm der leicht beweglichen und schweren Jodatome 1300 kg ziehen müssen, verlangt die gleiche Masse Wasserstoffatome mindestens die 25 mal grössere Kraft von 32500 kg, das schwer bewegliche und leichtatomige Lithium 62000 und in zweiwerthigen Salzen gar 113000 kg oder 2300 Ctr. Zugkraft. Dieses Gewicht hat ein Bleiklotz von etwa 10 cbm. Die bei der Fortschiebung des Milligramms Lithium um $\frac{1}{2}$ mm geleistete Arbeit ist mehr als ausreichend, um 1 ccm der Lösung zum Sieden zu erhitzen. Noch viel grösser als in den verdünnten Lösungen ist, wie wir sahen, der Bewegungswiderstand in concentrirten Flüssigkeiten.

Neue Gruppierungen von besonderem Interesse bieten die Zahlen der obigen Tabelle nicht. Freilich stehen die grössten Zahlen, welche bei den Salzen der einwerthigen Säuren vorkommen, nämlich 62000 kg bei Lithium, 33000 kg bei Wasserstoff und Magnesium, 17700 kg bei Calcium, beiläufig im Verhältniss $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{4}$, allein dieser Umstand ist wohl als ein Zufall zu bezeichnen.

36. Vergleichung der electrolytischen Reibung mit der capillaren Reibung.

Ehe wir den Gegenstand verlassen, werden wir noch eine Frage von der grössten Bedeutung zu beantworten suchen. Schon i. J. 1856 hat G. Wiedemann den Zusammenhang zwischen electrolytischem Leitungswiderstand und dem mechanischen Reibungswiderstande quantitativ verfolgt.¹⁾ Neuerdings verdanken wir Grotrian den Nachweis von auffallenden Beziehungen zwischen beiden Grössen.²⁾

Wird hiernach die bekannte Annahme immer wahrscheinlicher, dass mechanische Fluidität und electrisches

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. XCIX. p. 230. 1856.

2) Pogg. Ann. CLVII. p. 130. 1876; CLX. p. 298. 1878.

Leitungsvermögen einer Flüssigkeit in irgend einem Zusammenhang stehen, so muss offenbar, um eine nähere Kenntniss der Verbindung zwischen beiden Gebieten zu gewinnen, die Frage beantwortet werden, wie der electrolytische Widerstand sich numerisch mit dem gewöhnlichen Reibungswiderstande vergleicht.

Auf den ersten Blick will es nach den obigen Zahlen freilich scheinen, als ob der electrolytische Widerstand unvergleichlich viel grösser wäre, als der capillare. Ergibt doch die Poiseuille'sche Formel, dass wenige Gramme Triebkraft genügen, um das Wasser in kilometerlanger Röhre mit einer Geschwindigkeit von $1 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$ zu bewegen.

Bei näherer Betrachtung werden wir jedoch sehen, dass die capillare Reibung, wenn wir zu molecularen Dimensionen übergehen, allerdings mit den Zahlen des electrolytischen Widerstandes vergleichbar wird.

Wir können uns bei dieser Untersuchung am bequemsten an die Begriffsbestimmung anschliessen, welche Hagenbach in seiner Begründung des Poiseuille'schen Gesetzes¹⁾ benutzt. P. 425 dieser Arbeit heisst es:

Wir bezeichnen mit dem Namen Zähigkeit die Kraft, die nöthig ist, um eine Flüssigkeitsschicht von der Dicke eines Molecüls und der Einheit der Oberfläche in einer Secunde mit gleichförmiger Geschwindigkeit um die Entfernung zweier Molecüle an einer zweiten Schicht vorbeizuschieben. Diese Zähigkeit beträgt für Wasser von 10° C. und bei dem Quadratmeter als Flächeneinheit 0,13351 g (bei 18° 0,1083 g).

Es kann natürlich nicht die Rede davon sein, diesen Ausdruck wörtlich zu nehmen, als ob die Molecüle in einer Flüssigkeit in ebenen Schichten angeordnet wären und schichtenweise aneinander vorbeibewegt werden könnten, wie man eine Schicht rechteckiger Klötze auf einer anderen gleiten lässt. Die Vorstellung ist vielmehr nur eine

1) Pogg. Ann. CIX. p. 385. 1860.

wahrscheinlich nur ganz entfernt zutreffende Annäherung an die Wirklichkeit, deren sich Hagenbach allerdings für seine Zwecke ganz exact bedienen durfte. Auch bedurfte er keineswegs einer Kenntniss des molecularen Abstandes, weil die letztere Grösse sich in seiner Definition der Zähigkeit wieder heraushebt.

Die neueste Zeit hat bekanntlich mehrere Anhaltspunkte für den Abstand der Molecüle geliefert. Nehmen wir mit O. E. Meyer¹⁾ nach Maxwell und van der Waals an, dass 280 Trillionen Wasserstoffatome 1 mg wiegen, dass also in 1 mg Wasser $16 \cdot 10^{18}$ Molecüle enthalten sind. Diese Molecüle seien um der Einfachheit willen würfelförmig angeordnet, so berechnet sich der Molecularabstand $\delta = 0,0000004$ mm.

Zu einer Schicht von einzelnen Molecülen ausgebreitet würde also 1 mg Wasser eine Fläche von $16 \cdot 10^{18} \cdot 0,0000004^2$ qmm = 2,5 qm einnehmen.

Soll diese Schicht von 2,5 qm an einer gleich grossen Wasserschicht mit der Geschwindigkeit δ vorbei bewegt werden, so ist dazu nach Hagenbach bei 18° die Kraft $2,5 \cdot 0,1083 = 0,27$ Grammgewicht nöthig. Befindet sich die Schicht auf beiden Seiten mit Wasser in Berührung, so ist die doppelte Kraft gleich 0,54 Grammgewicht erforderlich. Soll endlich die Geschwindigkeit nicht δ , sondern 1 betragen, so ist die Kraft im Verhältniss $\frac{1}{\delta} = 25 \cdot 10^6$ zu vermehren, was also das Gewicht von 1300000 g oder 1300 kg ergibt.

Wir gelangen also, wenn ein Milligramm Wasser in Schichten von molecularer Dicke durch Wasser gleiten soll, zu Triebkräften, welche mit den für die electrolytische Beförderung gefundenen von gleicher Ordnung sind.

Offenbar kann man dieses Resultat auch dahin aussprechen, dass die Annahme, der electrolytische

1) Vgl. O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, p. 234.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. VI.

Widerstand sei eine Grösse von der Ordnung des capillaren Widerstandes, auf Molecularabstände von der gleichen Ordnung führt, wie die anderen Ableitungen dieser Abstände.

Würzburg, November 1878.

Seite 162 habe ich eine schon 1877 in den Göttinger Nachrichten (April 4, p. 184) ausgesprochene Bemerkung wiederholt, dass sehr verdünnte Lösungen eigenthümliche Widerstandsverhältnisse zeigen, die ich einer besonderen Mittheilung vorbehalte. Ich finde eine wesentliche Bestätigung und Erweiterung meiner Erfahrungen in der neusten Arbeit von R. Lenz (Beibl. 1878 Nr. 12, p. 710), welchem meine Bemerkung offenbar unbekannt geblieben war. Indem ich meine Versuche bald mitzuthellen hoffe, werde ich alsdann die Gründe entwickeln, aus denen ich hier vorgezogen habe, auf sehr verdünnte Lösungen nicht einzugehen.

14. Januar 1879.

II. *Untersuchungen über schnell wechselnde electriche Ströme; von A. Oberbeck.*

Bei der fundamentalen Wichtigkeit des Ohm'schen Gesetzes für die Electricitätstheorie ist die Frage nach der Grenze der Gültigkeit desselben für veränderliche Ströme vielfach der Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen gewesen. Auf die Bedeutung wirklicher Abweichungen von dem Ohm'schen Gesetz hat besonders W. Weber¹⁾ hingewiesen und gezeigt, dass sich aus denselben ein Schluss auf die „Masse“ der Electricität

1) Electr. Maassb. V. Ueber electriche Schwingungen. Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. IX. p. 593–599; p. 616–618.

ziehen lässt. Bis jetzt ist es aber noch nicht gelungen, derartige Abweichungen mit Sicherheit nachzuweisen.

Besteht ein Theil des Stromkreises aus einem zersetzbaren Leiter, so tritt noch ein weiterer Umstand, der mit dem Strome verbundene chemische Process, hinzu, welcher die allgemeine Gültigkeit jenes Gesetzes zweifelhaft erscheinen lässt. Indess auch in diesem Falle haben die Versuche das Ohm'sche Gesetz fast immer bestätigt. Scheinbare Abweichungen liessen sich meist auf die Wirkung der Polarisation zurückführen, wie die interessanten Untersuchungen zeigen, welche F. Kohlrausch¹⁾ über diesen Gegenstand angestellt hat. Aus denselben geht hervor, dass bei geeigneter Vermeidung der Polarisation das Ohm'sche Gesetz sowohl für sehr schwache, als auch für schnell wechselnde Ströme gültig bleibt. Dagegen hat Herwig²⁾ gefunden, dass bei starken Inductionsströmen der Durchgang der Electricität durch eine Flüssigkeit in anderer Weise von statten geht, als bei constanten Strömen. Es schien mir daher wahrscheinlich, auf Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze zu stossen durch Benutzung alternirender Ströme, bei welchen der Wechsel der Strömung erheblich häufiger stattfindet, als bei den Versuchen von Kohlrausch, welcher bis zu 220 Stromwechseln in der Secunde ging. Eine Reihe regelmässig verlaufender, alternirender Ströme erhält man bei jedem Inductionsöffnungsstrom durch eine eigenthümliche Versuchsanordnung, welche von Helmholtz³⁾ herrührt. Die Gesetze, denen diese „electrischen Schwingungen“ folgen, hat Schiller⁴⁾ ausführlich untersucht und gezeigt, dass sich mit ihrer Hülfe recht exacte

1) Pogg. Ann. CXXXVIII p. 280—298; p. 370—390. 1869. CXLVIII. p. 143—154. 1873. Jubelbd., p. 290. 1874.

2) Pogg. Ann. CLIX. p. 61—93. 1876.

3) Monatsber. d. Berl. Acad. 1871. p. 292. 292—298. — Vgl. auch Wiedemann, Galv. 1874. III. p. 128.

4) Pogg. Ann. CLII. p. 535—565. 1874. Hier findet man die genaue Beschreibung des Helmholtz'schen Unterbrechungsapparates, speciellere Angaben über die Untersuchungsmethode und die Theorie derselben.

Messungen anstellen lassen. Da endlich von Bernstein¹⁾ festgestellt worden ist, dass electricische Schwingungen auch in Flüssigkeiten entstehen können, so schien mir die Helmholtz'sche Methode, schnell wechselnde Ströme zu erzeugen, recht geeignet, die Gültigkeitsgrenze des Ohm'schen Gesetzes bei Flüssigkeiten zu untersuchen. Die von Schiller benutzten Apparate des physikalischen Instituts der Universität Berlin wurden mir zu diesem Zweck von Herrn Geheimrath Helmholtz freundlichst zur Disposition gestellt. Gleichzeitig schlug mir derselbe vor, meine Untersuchung auch auf metallische Leiter auszudehnen und hierbei eine doppelt gewundene Spirale zu benutzen, bei welcher das electrodynamische Potential durch geeignete Verbindung der beiden Windungslagen verschwindend klein gemacht werden konnte. Die hiermit gefundenen Resultate entsprachen zwar nicht den gehegten Erwartungen, führten mich aber auf die Untersuchung einer Classe bisher wenig bekannter Erscheinungen, nämlich auf die Interferenzerscheinungen electricischer Schwingungen.

In dem ersten Abschnitt dieser Arbeit werde ich über die Versuche mit zersetzbaren Leitern berichten und in dem zweiten Abschnitte auf die Interferenzerscheinungen electricischer Schwingungen näher eingehen.

I.

1. Wenn ein in einer Leitung inducirter Strom in eine Reihe alternirender Ströme übergehen soll, so müssen zwei Bedingungen erfüllt sein:

- 1) Das electrodynamische Potential des Leiters auf sich selbst darf nicht zu klein sein.
- 2) Der Leiter muss an seinem einen Endpunkte mit der einen Belegung eines Condensators in Verbindung stehen, während das andere Ende zur Erde abgeleitet ist.

Der ersten Bedingung genügt am besten eine eng gewundene Spirale. Eine solche aber erfüllt auch gleich-

1) Monatsber. d. Berl. Acad. 1871. p. 380.

zeitig die zweite Bedingung, wie Helmholtz¹⁾ schon bei dem ersten Studium der electricischen Schwingungen gefunden hat; d. h. die äusseren und inneren Windungslagen wirken aufeinander, wie die beiden Belegungen eines Condensators. Nennt man die Capacität desselben c , das electrodynamische Potential der Spirale p , so erhält man Schwingungen, deren Dauer T in erster Annäherung durch die Gleichung bestimmt ist:

$$T^2 = p \cdot c.$$

Verbindet man ausserdem noch das isolirte Ende mit einem Condensator von der Capacität k , so ist in diesem Falle die Schwingungsdauer T' gegeben durch:

$$T'^2 = p(c + k).$$

Man kann in dieser Weise leicht Ströme von beliebiger Periode erhalten. Um diese Ströme durch eine Flüssigkeit gehen zu lassen, hat man nur nöthig, dieselbe zwischen dem Endpunkte der Spirale und der Erde einzuschalten. Aus der später zu entwickelnden Theorie geht hervor, dass bei Annahme des Ohm'schen Gesetzes auch in diesem Falle regelmässige Schwingungen in dem Leitersystem entstehen, und dass besonders der Werth des electrostatischen Potentials (ω) an dem isolirten Ende der Spirale durch dieselbe Gleichung sich ausdrücken lässt, wie ohne Flüssigkeit:

$$(\omega) = a \cdot e^{-\frac{\lambda t}{T}} \cdot \sin \pi \frac{t}{T}.$$

Nur die beiden Constanten λ , das logarithmische Decrement der Schwingungen, und T haben verschiedene Werthe. Diese beiden Grössen sind es nun gerade, welche mit hinreichender Genauigkeit durch das Experiment bestimmt werden können. Somit ist also die Möglichkeit der Prüfung der theoretischen Formeln durch die Erfahrung gegeben.

2. Die Ausführung der Versuche gestaltet sich hier nach, wie folgt:

1) Verhandl. d. naturh. med. Ver. zu Heidelberg. 1869. p. 353.

Der Strom eines Daniell'schen Elementes wird durch die primäre Spirale eines Schlitteninductionsapparates, aus welchem die Eisendrähte entfernt sind, und durch die eine Unterbrechungsstelle des Helmholtz'schen Pendels geleitet. Der eine Endpunkt der secundären Spirale ist isolirt oder mit der inneren Belegung eines Condensators verbunden. Von demselben führt eine Leitung über die zweite Unterbrechungsstelle des Pendels nach einem Thomson'schen Electrometer. Das andere Ende der Spirale ist entweder direct oder durch den flüssigen Widerstand zur Erde abgeleitet. Das fallende Pendel bewirkt zuerst die Oeffnung des primären Stromes und unterbricht unmittelbar darauf die Zuleitung zum Electrometer. Die Zeitdifferenz der beiden Unterbrechungen kann durch die Stellung der beiden Hebel genau regulirt und an der Theilung der Mikrometerschraube abgelesen werden. Man bestimmt zuerst diejenigen Stellungen der Schraube, bei denen das Electrometer keine Ladung zeigt. In diesem Falle ist gerade eine Schwingung des electrostatischen Potentials abgelaufen. Aus dem Unterschied der Theilstriche für zwei Nullpunkte, welche um eine bekannte grössere Zahl von Schwingungen auseinander liegen, kann dann die Schwingungsdauer ermittelt werden. Dieselbe ist gewöhnlich in Schraubentheilen gegeben, wobei ein Theilstrich nach den Versuchen von Schiller¹⁾ ungefähr eine Zeitdifferenz von 1,25 Milliontel Secunde repräsentirt.

Bei geringer Dämpfung wurde die Schwingungsdauer aus dem Zeitunterschiede von 20 oder 10 Schwingungen bestimmt; bei starker Dämpfung musste man sich mit einer geringeren Zahl begnügen.

Um λ zu bestimmen, wird die Schraube so gestellt, dass die Unterbrechung in dem Augenblick eines Schwingungsmaximums stattfindet. Das Electrometer wird proportional dem Werthe des electrostatischen Potentials

1) Pogg. Ann. CLII. p. 542. 1874.

geladen und zeigt nach der Unterbrechung seiner Zuleitung eine dauernde Ablenkung. Es wurden stets zwei aufeinanderfolgende Schwingungsmaxima — ein positives und ein negatives — beobachtet und aus den entsprechenden Ablenkungen das Mittel genommen. Endlich wurden diese Beobachtungen wiederholt für zwei Schwingungsmaxima, welche um eine bekannte Zahl n von Schwingungen von ersteren entfernt waren. Nennt man die Mittelwerthe der beobachteten Scalentheile des Electrometers ω_1 und ω_n , so ist:

$$\lambda = \frac{\log \text{nat } \omega_1 - \log \text{nat } \omega_n}{n},$$

λ ist also eine unbenannte Zahl.

Um die Anzahl der Stromwechsel bei diesen Versuchen möglichst zu variiren, wurden dieselben angestellt:

- 1) mit der Inductionsspirale ohne Condensator,
- 2) dieselbe verbunden mit einem Condensator, bestehend aus einem mit Quecksilber gefüllten Reagenzglas,
- 3) dieselbe verbunden mit einem Condensator, bestehend aus 3 Reagenzgläsern.

Nennt man die Capacität der Spirale c_1 , diejenige der beiden Condensatoren k und k' , so sind die 3 in Betracht kommenden Condensatoren von den Capacitäten:

- 1) c_1 , 2) $c_2 = c_1 + k$, 3) $c_3 = c_1 + k'$.

Vorversuche hatten gezeigt, dass man nur dann genauere Werthe erwarten konnte, wenn die flüssigen Widerstände ziemlich gross waren.

Es wurden benutzt:

- 1) Eine ziemlich concentrirte Lösung von Kupfervitriol in einer Glasröhre von 350 mm Länge, 3 bis 4 qmm Querschnitt. Die Electroden waren Kupferdrähte.
- 2) Verdünnte Schwefelsäure in einer Glasröhre von 250 mm Länge, etwa $\frac{1}{2}$ qmm Querschnitt. Die Electroden waren feine Platindrähte.

Diese Widerstände mögen mit x und y bezeichnet werden.

Die Resultate der Versuche sind in den folgenden Tabellen I und II zusammengestellt. Schwingungsdauer und Decrement wurden bestimmt: ohne Flüssigkeit (o) und mit den Flüssigkeiten x und y ; mit der Spirale allein, sowie mit Hinzufügung der besprochenen Condensatoren; also entsprechend den Capacitäten c_1 , c_2 , c_3 . Hiernach werden die beiden folgenden Tabellen verständlich sein.

Tabelle I. Schwingungszeiten.

c_1			c_2			c_3		
o	x	y	o	x	y	o	x	y
32,8	—	—	75,8	—	—	—	—	—
32,8	—	—	75,9	76,5	—	130,8	—	—
33,1	33,0	—	75,8	75,8	75,8	130,8	132,2	—
32,9	32,8	32,2	75,5	75,4	74,8	130,5	131,0	131,2

Mittelwerthe:

32,9 | 32,9 | 32,2 | 75,8 | 75,9 | 75,3 | 130,7 | 131,6 | 131,2

Tabelle II. Logarithmische Decremente.

c_1			c_2			c_3		
o	x	y	o	x	y	o	x	y
0,076	0,085	—	0,071	0,177	—	0,067	—	—
0,076	0,087	—	0,075	0,174	0,298	0,051	0,327	—
0,087	0,102	0,109	0,067	0,174	—	0,053	0,306	0,564
0,083	—	0,115	—	—	0,278	0,062	0,296	0,573

Mittelwerthe:

0,0805 | 0,0913 | 0,1120 | 0,0704 | 0,1750 | 0,288 | 0,0582 | 0,3097 | 0,5685

Hieraus ergeben sich vorläufig die Resultate:

1) Die Schwingungsdauer wird durch die eingeschalteten bedeutenden Widerstände fast gar nicht beeinflusst. Wir können für die folgenden Rechnungen die Werthe:

$$T_1 = 32,9, \quad T_2 = 75,8, \quad T_3 = 131,0$$

als Schwingungsdauer ansehen. Denselben entspricht die Anzahl der Stromwechsel in der Secunde:

$$n_1 = 24300, \quad n_2 = 10550, \quad n_3 = 6100.$$

2) Die logarithmischen Decremente nehmen bedeutend zu mit den Widerständen. Aus denselben müssen sich die Werthe der Widerstände berechnen lassen; und kommt es nun darauf an, festzustellen, ob diese Werthe für alle verschieden schnellen Stromwechsel dieselben sind.

3. Bei der Entwicklung der Theorie dieser Versuche wollen wir den allgemeinsten Fall ins Auge fassen. Das Ende A (Taf. IV Fig. 1) der Spirale sei mit einem Condensator k verbunden. Durch c_1 soll symbolisch der Condensator angedeutet werden, welcher durch die Windungslagen der Spirale gebildet wird. Von B aus ist die Spirale durch den flüssigen Widerstand — etwa x — zur Erde abgeleitet.

Nennt man die Stromstärke in der Spirale i , w den Widerstand der Spirale, so ist, nach dem Ohm'schen Gesetz, das Product $(w + x) i$ der Summe aller electromotorischen Kräfte gleichzusetzen. Dieselben hängen in jedem Augenblick ab:

1) von dem Werthe des electrostatischen Potentials in A : $-\omega$.

2) von den Inductionswirkungen der Spirale auf sich selbst:

$$-p \cdot \frac{di}{dt},$$

wo p das electrodynamische Potential der Spirale bedeutet,

3) von einer etwa vorhandenen Gegenkraft der Polarisation in der Flüssigkeit. Dieselbe soll nach dem Vorgange von Kohlrausch¹⁾ der Gesamtmenge der durchgegangenen Electricität proportional gesetzt werden:

$$-q \int i dt.$$

Daraus ergibt sich die Gleichung:

$$(1) \quad p \cdot \frac{di}{dt} + (w + x) i + \omega + q \int i dt = 0.$$

Bei der Bildung einer zweiten Gleichung zwischen ω und

1) Pogg. Ann. CXLVIII. p. 147. 1873.

i muss man, wie Schiller¹⁾ gezeigt hat, berücksichtigen, dass weder die Windungen der Spirale, noch die Belegungen des Condensators vollkommen voneinander isolirt sind. Nennt man den Widerstand der Isolation der Spirale r , den Widerstand des isolirenden Mediums des Condensators q , so sind diejenigen Zweigströme, welche während der Ladung der Condensatoren zur Erde abfliessen:

$$\frac{\omega}{q} \quad \text{und} \quad \frac{\omega}{r+x}.$$

Daher lautet also die Gleichung:

$$i = \frac{\omega}{r+x} + \frac{\omega}{q} + (c_1 + k) \frac{d\omega}{dt} \quad \text{oder da:} \quad c_1 + k = c_2,$$

$$(2) \quad i = \omega \left\{ \frac{1}{r+x} + \frac{1}{q} \right\} + c_2 \frac{d\omega}{dt}.$$

Durch Einsetzen dieses Werthes für i in die Gl. (1) würde man eine Differentialgleichung dritter Ordnung für ω erhalten. Es ist aber leicht zu übersehen, dass gerade das Glied, welches noch eine weitere Differentiation nöthig macht:

$$\left\{ \frac{1}{r+x} + \frac{1}{q} \right\} q \cdot \int \omega dt,$$

ohne Fehler vernachlässigt werden kann. Dieses Glied enthält im Nenner die grossen Widerstände der Isolatoren, im Zähler eine electromotorische Kraft von der Ordnung der Polarisations, also jedenfalls klein im Vergleich zu den electromotorischen Kräften der Induction. Sieht man von diesem Gliede ab, so bleibt die Differentialgleichung von der zweiten Ordnung; man kann dies um so mehr, als die Versuche lehren, dass überhaupt Wirkungen der Polarisations nicht zu constatiren waren. Es ist also:

$$(3) \quad p c_2 \frac{d\omega^2}{dt^2} + \left\{ (w+x) c_2 + p \left(\frac{1}{q} + \frac{1}{r+x} \right) \right\} \frac{d\omega}{dt} + \left\{ 1 + q c_2 + \frac{w+x}{q} + \frac{w+x}{r+x} \right\} \omega = 0.$$

1) Pogg. Ann. CLII. p. 536. 548–550. 1874.

Die Lösung lässt sich auf die Form bringen:

$$\omega = a \cdot e^{-\frac{\lambda t}{T}} \sin \pi \frac{t}{T}; \text{ wo:}$$

$$(4^*) \quad \frac{2\lambda}{T} = \frac{w+x}{p} + \frac{1}{c_2} \left(\frac{1}{q} + \frac{1}{r+x} \right).$$

$$(5) \quad T = \frac{\pi \sqrt{p c_2} \cdot \sqrt{1 + \frac{\lambda_0^2}{\pi^2}}}{\sqrt{1 + q c_2 + \frac{w+x}{q} + \frac{w+x}{r+x}}}.$$

Bezeichnet man mit λ_0 und T_0 die entsprechenden Werthe, wenn der flüssige Widerstand fehlt, also B direct zur Erde abgeleitet ist, so ist:

$$(6) \quad \frac{2\lambda_0}{T_0} = \frac{w}{p} + \frac{1}{c_2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{q} \right).$$

$$(7) \quad T_0 = \frac{\pi \sqrt{p c_2} \cdot \sqrt{1 + \frac{\lambda_0^2}{\pi^2}}}{\sqrt{1 + \frac{w}{q} + \frac{w}{r}}}.$$

Bei allen angestellten Versuchen waren in Gl. (7) die Grössen $\left(\frac{\lambda_0}{\pi}\right)^2$, und $\frac{w}{q}$, sowie $\frac{w}{r}$ gegen 1 verschwindend klein, so dass einfacher:

$$(8) \quad T_0 = \pi \sqrt{p c_2}$$

gesetzt werden kann.

Die Gleichungen (4) bis (8) enthalten die vollständige Theorie der angestellten Versuche. Ist kein besonderer Condensator mit der Spirale verbunden, so ist an Stelle von c_2 zu setzen c_1 und $q = \infty$. Hat man den Condensator k' statt k , so tritt auch an Stelle von q die Grösse q' .

Wird endlich der zweite Widerstand y statt x benutzt, so ist damit auch eine entsprechende Veränderung der Polarisationsconstanten q verbunden, welche in diesem Falle q' heissen möge.

Vergleicht man die Gleichungen (5) und (8), so sieht man, dass T aus T_0 entsteht durch Hinzufügen des Fac-

tors $\sqrt{1 + \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2}$ im Zähler und durch Entstehung des Nenners $\sqrt{1 + q c_2 + \frac{w+x}{q} + \frac{w+x}{r+x}}$. Der Einfluss des ersten Factors ist zu berechnen, da λ durch den Versuch gegeben ist. Dagegen enthält der Nenner die Polarisationsconstante q . Die Polarisation der Flüssigkeit müsste sich also dadurch zu erkennen geben, dass die Schwingungsdauer verändert und zwar verringert wird. Diese Veränderung müsste um so grösser sein, je stärker die electromotorische Kraft der Polarisation und je grösser die Capacität des Condensators ist. Die Tabelle I lehrt indess, dass eine solche Verminderung nicht stattfindet. Wenn also auch wirklich, wie wohl nicht zu bezweifeln, die Electroden polarisirt werden, so ist doch der Einfluss derselben bei den angestellten Versuchen verschwindend klein.

Auf die logarithmischen Decremente übt die Polarisation keinen Einfluss aus. Es muss daher als ein wesentlicher Vortheil dieser Beobachtungsmethode hervorgehoben werden, dass die beiden sonst so schwer zu trennenden Grössen, Widerstand und Polarisation, hier in den Veränderungen zweier verschiedener Grössen sich zu erkennen geben.

4. Wir kommen nun zur Berechnung der Widerstände der Flüssigkeiten aus den Decrementen. Bezeichnet man die Mittelwerthe der Tabelle II der Reihe nach mit den Buchstaben:

$$\alpha_1 \beta_1 \gamma_1, \quad \alpha_2 \beta_2 \gamma_2, \quad \alpha_3 \beta_3 \gamma_3,$$

wobei die Indices 1, 2, 3 den Condensatoren $c_1 c_2 c_3$ entsprechen, so erhält man durch Anwendung der Gleichungen (4) und (6) auf die speciellen Fälle:

$$(9) \quad \frac{2\alpha_1}{T_1} = \frac{w}{p} + \frac{1}{r c_1}.$$

$$(10) \quad \frac{2\beta_1}{T_1} = \frac{w+x}{p} + \frac{1}{c_1} \cdot \frac{1}{r+x}.$$

$$(11) \quad \frac{2\alpha_2}{T_2} = \frac{w}{p} + \frac{1}{c_2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{q} \right).$$

$$(12) \quad \frac{2\beta_2}{T_2} = \frac{w+x}{p} + \frac{1}{c_2} \left(\frac{1}{r+x} + \frac{1}{q} \right).$$

$$(13) \quad \frac{2\alpha_3}{T_3} = \frac{w}{p} + \frac{1}{c_3} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{q_1} \right).$$

$$(14) \quad \frac{2\beta_3}{T_3} = \frac{w+x}{p} + \frac{1}{c_3} \left(\frac{1}{r+x} + \frac{1}{q_1} \right).$$

Aus den Gleichungen (10), (12), (14) erhält man die drei letzten Gleichungen, indem man β durch γ und x durch y ersetzt.

Zur Berechnung von x sind jedesmal die Gleichungen (9) und (10), (11) und (12), (13) und (14) zu combiniren. Es entstehen hieraus eigentlich Gleichungen zweiten Grades in Bezug auf x . Ich habe dieselben einzeln durchgerechnet. Es hat sich dabei aber herausgestellt, dass man sich vollständig mit der folgenden Annäherungsrechnung begnügen kann. Da x nur klein ist im Vergleich zu r , so kann man mit Vernachlässigung höherer Potenzen von $\frac{x}{r}$ die Gl. (10) schreiben:

$$\frac{2\beta_1}{T_1} = \frac{w+x}{p} + \frac{1}{c_1 r} \left(1 - \frac{x}{r} \right), \quad \frac{2\alpha_1}{T_1} = \frac{w}{p} + \frac{1}{c_1 r},$$

$$\frac{2(\beta_1 - \alpha_1)}{T_1} = \frac{x}{p} - \frac{x}{c_1 r^2}.$$

Dieser Ausdruck kann noch umgeformt werden. Aus den Untersuchungen von Schiller¹⁾ geht hervor, dass in der Gleichung:

$$\frac{2\alpha_1}{T_1} = \frac{w}{p} + \frac{1}{c_1 r},$$

das erste Glied der rechten Seite nur ein kleiner Bruchtheil (2 bis 3%) des zweiten Gliedes ist. Setzt man daher:

$$\frac{2\alpha_1}{T_1} = \frac{1}{c_1 r},$$

und berücksichtigt, dass:

$$T_1^2 = p c_1, \quad \text{so ist:} \quad \frac{2(\beta_1 - \alpha_1)}{T_1} = \frac{x}{p} (1 - 4\alpha_1^2).$$

Bezeichnet man den aus dieser Gleichung gefundenen Werth von x mit x_1 , die Werthe, welche man aus Combination von Gl. (11) und (12), sowie von (13) und (14) erhält, resp. mit x_2 und x_3 , so erhält man die Gleichungen:

$$(15) \quad \frac{x_1}{p} = \frac{2(\beta_1 - \alpha_1)}{T_1(1 - 4\alpha_1^2)},$$

$$(16) \quad \frac{x_2}{p} = \frac{2(\beta_2 - \alpha_2)}{T_2 \left(1 - \left(\frac{2\alpha_1 T_1}{T_2} \right)^2 \right)},$$

$$(17) \quad \frac{x_3}{p} = \frac{2(\beta_3 - \alpha_3)}{T_3 \left(1 - \left(\frac{2\alpha_1 T_1}{T_3} \right)^2 \right)}.$$

Die beiden letzten Gleichungen ergeben sich durch eine ähnliche Rechnung. Die Formeln für y erhält man, indem man an Stelle der β die entsprechenden γ einsetzt.

Die nach den Formeln (15), (16), (17) berechneten Werthe von x und y sind in Tabelle III zusammengestellt mit der entsprechenden Anzahl der Stromwechsel in der Secunde. Bei den Widerständen ist der gemeinsame Factor $\frac{1}{p}$ fortgelassen.

Tabelle III.

n	x	y	$\frac{y}{x}$
24300	539	1572	2,91
10550	2208	4593	2,08
6100	3072	6234	2,03

Diese Tabelle ist der kurze Ausdruck für das Resultat der angestellten Versuche. Der Widerstand einer Flüssigkeit, berechnet aus Versuchen mit schnell wechselnden Strömen, ist nicht constant, sondern hängt wesentlich ab von der Anzahl der Stromwechsel. Je grösser dieselbe ist, um so kleiner der Widerstand.

Das Verhalten der beiden untersuchten Flüssigkeiten: Kupfervitriollösung und verdünnte Schwefelsäure ist im ganzen ein gleichmässiges; die Verminderung des Wider-

standes bei ersterer ist noch etwas grösser, wie bei letzterer.

Bevor wir etwas näher auf diese merkwürdige Erscheinung eingehen, wollen wir noch einen Augenblick bei der Vergleichung der beobachteten und berechneten Schwingungsdauer verweilen. Wir haben gesehen (Gl. (5) (7), (8)), durch welche Factoren die Schwingungszeiten ohne und mit Flüssigkeit sich unterscheiden sollten. Dieselben können jetzt mit Hülfe von x und y berechnet werden, wenn man noch r , ϱ und ϱ' kennt.

Aus den letzten Entwicklungen ist die Art der Berechnung dieser Grössen leicht zu entnehmen. Man findet:

$$\frac{r}{p} = 151\,000, \quad \frac{\varrho}{p} = 141\,000, \quad \frac{\varrho'}{p} = 81\,000.$$

Hiernach ergibt sich, dass die Schwingungsdauer mit Flüssigkeit etwas kleiner sein müsste als ohne dieselbe. Diese Verkleinerung würde bei Benutzung des Condensators c_3 etwa 5 Schraubentheile betragen und hätte der Beobachtung nicht entgehen können. Also auch hierbei herrscht keine vollständige Uebereinstimmung zwischen der auf Grund des Ohm'schen Gesetzes entwickelten Theorie und der Erfahrung. Doch sind diese Unterschiede nur klein im Vergleich zu den verschiedenen Werthen der Widerstände.

5. Die Verminderung des Widerstandes von Flüssigkeiten durch Vermehrung der Anzahl der Stromwechsel in der Zeiteinheit muss als eine neue, für unsere Auffassung von der electricischen Strömung bedeutungsvolle Thatsache angesehen werden. Selbstverständlich tritt diese Verminderung nur ein, wenn überhaupt die Anzahl der Stromwechsel eine sehr grosse ist, so dass hierdurch die ebenfalls mit alternirenden Strömen angestellten Untersuchungen von Kohlrausch in keiner Weise in Frage gestellt werden sollen, da bei denselben die Anzahl der Stromwechsel eine ganz erheblich kleinere war. Frühere Untersuchungen, mit welchen sich die hier

gefundenen Resultate vergleichen liessen, sind mir ausser der oben erwähnten Abhandlung von Herwig¹⁾ nicht bekannt. Derselbe hat die Widerstände schlecht leitender Flüssigkeiten mit Hülfe starker Inductionsströme untersucht. Dabei bediente er sich theils eines grösseren, theils eines kleineren Inductors. Mit letzterem fand er, unter sonst gleichen Umständen, die Widerstände erheblich kleiner. Er sagt darüber²⁾: „Die schnellere Ausgleichung des kleineren Inductors bringt also eine stärkere Polarisation und gleichzeitig ein leichteres Durchgehen des Stromes durch die Flüssigkeit mit sich.“ Letztere That sache stände mit meinen Versuchen in Einklang.

Es bleibt uns noch übrig, nach den möglichen Ursachen der Verminderung des Widerstandes mit der Zunahme der Schwingungszahl zu forschen.

Man könnte zuerst an eine eigenthümliche Wirkung der Polarisation denken. Hierzu ist zu bemerken, dass die electromotorischen Kräfte der angewandten Inductionsströme über diejenigen der etwa entstehenden Polarisationen an Stärke überwogen; vor allem aber, dass sich die Wirkung der Polarisation, wie schon oben bemerkt, in der Verkleinerung der Schwingungsdauer und nicht in einer Veränderung der logarithmischen Decremente zu erkennen geben musste. Es bleibt daher nur übrig anzunehmen, dass das Gesetz der electrischen Strömung in unserem Falle nicht mehr dasselbe ist, wie bei einem constanten Strome. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass bei dem Versuch einer Ableitung des Ohm'schen Gesetzes aus den Fundamentalprincipien der Mechanik es sich wirklich herausstellt, dass jenes Gesetz nicht von dem ersten Augenblick der eintretenden Strömung an gültig wird. So gibt Edlund³⁾ für die Entstehung eines Stromes die Gleichung:

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 61—93. 1876.

2) l. c. p. 76.

3) Pogg. Ann. CXLVIII. p. 429. 1873.

$$L \frac{di}{dt} = E - mi,$$

aus welcher folgt:

$$i = \frac{E}{m} \left(1 - e^{-\frac{m}{L}t} \right),$$

welcher Ausdruck für grössere Werthe von t in das Ohm'sche Gesetz $i = \frac{E}{m}$ übergeht.

Es fragt sich, ob hierdurch die beobachteten Erscheinungen erklärt werden. Wir wollen zu dem Ende annehmen, es sollte der Widerstand eines Stromkreises, in welchem eine constante electromotorische Kraft E wirkt, so bestimmt werden, dass man den Strom nur eine sehr kurze Zeit t schliesst. Ein Galvanometer würde dann durch seinen Ausschlag die Grösse:

$$J = \int_0^t i dt$$

zu messen gestatten, und man würde den gesuchten Widerstand w aus der Gleichung finden:

$$w = \frac{E \cdot t}{J}.$$

Setzt man an Stelle von i den oben gegebenen Werth, so ist:

$$w = \frac{E \cdot t}{\frac{E}{m} \left\{ t - \frac{L}{m} \left(1 - e^{-\frac{m}{L}t} \right) \right\}} = \frac{m}{1 - \frac{L}{m \cdot t} \left(1 - e^{-\frac{m}{L}t} \right)}.$$

Für einen constanten Strom ist m der Widerstand der Leitung; für einen sehr kurzen Strom würde man also den Widerstand zu gross finden, um so grösser, je kürzer derselbe ist.

Meine Versuche zeigen aber, dass bei zersetzbaren Leitern und bei schnell wechselnden Strömen das Gegenheil stattfindet. Also scheint auch diese Auffassung nicht geeignet, die gefundenen Erscheinungen zu erklären.

Eine vollständige genügende Erklärung derselben wird man natürlich erst dann zu geben in der Lage sein, wenn eine einwurfsfreie Theorie der Electrolyse ausgearbeitet

ist. Ich will daher nur versuchen, anzudeuten, wie ich mir den Vorgang vorstelle. Ich gehe dabei von denjenigen Vorstellungen über den electrolytischen Process aus, welche Clausius¹⁾ für constante Strömung entwickelt hat. Nach demselben sind die Theilmolecüle einer Verbindung z. B. Cu und SO_4 entgegengesetzt electricisch. Dieselben befinden sich auch ohne Einwirkung des Stromes in unregelmässiger Bewegung innerhalb des Lösungsmittels, bei welcher sich an einzelnen Orten die Verbindung (CuSO_4) bildet, an anderen dieselbe wieder löst. Der electricische Strom bewirkt, dass zu diesen unregelmässigen Bewegungen regelmässige in Richtung des Stromes hinzukommen, bei welchen sich die Theilmolecüle in entgegengesetzten Richtungen bewegen. Bei constanter Strömung wird daher ein einmal von SO_4 getrenntes Cu sich nicht wieder mit demselben Theilmolecül SO_4 verbinden, sondern mit einem anderen, welches ihm in der Richtung des Stromes begegnet. Hierbei wird dasselbe im allgemeinen einen Weg von einer gewissen Länge durchlaufen und unterwegs einen Theil seiner Energie — etwa durch Zusammenstösse mit indifferenten Molecülen des Lösungsmittels — verlieren. Wenn dagegen der Stromwechsel sehr schnell erfolgt, so kann der Fall eintreten, dass die beiden getrennten Theilmolecüle, welche sich nun in entgegengesetzter Richtung bewegen, sich nach verhältnissmässig kurzen Wegen wieder miteinander verbinden. Je schneller der Stromwechsel, um so grösser wird die Anzahl dieser Molecüle sein, um so kleiner die Zahl derjenigen, welche sich in Richtung des Stromes mit benachbarten verbinden.

Hierbei würde freilich, wenn der positive Strom durch die Flüssigkeit nach der Erde geht, innerhalb der Flüssigkeit ein Ueberschuss von positiven Theilmolecülen vorhanden sein, sodass nicht mehr die gesamte Electricitätsmenge durch die Wanderung der Theilmolecüle zur Erde gelangt.

Dieser Ueberschuss wird aber bei dem sehr bald fol-

1) Pogg. Ann. CI. p. 338. 1857. — Abhandl. II. p. 202—221. 1867.

genden negativen Strom neutralisirt werden etc. — Wenn daher ein Theil der Electricität gar nicht die ganze Flüssigkeit durchläuft, so muss der Widerstand derselben kleiner erscheinen.

Man kann den hier ausgeführten Gedanken in etwas anderer Form auch so aussprechen:

Die Verminderung des Widerstandes bei schnell wechselnden Strömen beruht darauf, dass die durchschnittliche Zeit der Wanderung eines Theilmolecüls zu einem benachbarten in Richtung des Stromes nicht mehr als unendlich klein im Vergleich zu der Stromdauer angesehen werden darf.

II.

1. In der Einleitung habe ich schon darauf hingewiesen, dass ich auch bei metallischen Leitern nach Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze bei schnell wechselnden Strömen gesucht habe. Besonders hoffte ich durch Ableitung der Inductionsspirale nach der Erde vermittelt eines Drahtes von bedeutender Länge eine Aenderung der Schwingungsdauer zu erhalten. Denn da man unter günstigen Umständen eine Veränderung der Schwingungsdauer noch bis auf $\frac{1}{10}$ Schraubentheilung, entsprechend einer Zeitdifferenz von ein Zehnmilliontel Secunde, beobachten kann, so konnte man hoffen, dass die Fortpflanzungszeit der Electricität bei einer langen Drahtleitung eine merkliche Einwirkung hervorbringen würde. Der benutzte Ableitungsdraht musste hierbei so beschaffen sein, dass die Entstehung einer besonderen Schwingungsbewegung bei dem Durchgange der Electricität durch denselben ausgeschlossen war. Zu dem Zweck habe ich, wie oben erwähnt, eine Doppelspirale benutzt, bei welcher je zwei benachbarte Windungen den beiden Einzelspiralen angehörten. Durch geeignete Verbindung der vier Endpunkte der beiden Spiralen konnte man bewirken, dass der Strom entweder beide Spiralen in demselben oder in entgegengesetztem Sinne durchlief. In letzterem Falle war die Inductionswirkung der Windungen aufeinander oder

das electrodynamische Potential der Spirale auf sich selbst Null oder wenigstens sehr klein.

Es wurden also in der früher benutzten Spirale alternirende Ströme erregt und mussten dieselben die Doppelspirale, und zwar die einzelnen Spiralen in entgegengesetzten Richtungen, durchlaufen. Jede Einzelrolle bestand aus 3000 Windungen. Es liess sich daraus berechnen, dass ihre Gesamtlänge mehr als 2000 m betrug. Trotzdem konnte eine Veränderung der Schwingungsdauer nicht beobachtet werden. Die Versuche führten hier in derselben Weise zu einem negativen Resultat, wie die ähnlichen Versuche von W. Weber¹⁾, welcher ebenfalls keine Aenderungen der an einer Stelle einer Leitung erregten Schwingungen durch die Länge derselben feststellen konnte.

Bei dieser Gelegenheit hatte ich die Doppelrolle bei Verbindung der beiden Spiralen in gleichem Sinne direct als Inductionspirale benutzt und besonders ihre Schwingungsdauer bestimmt. Dieselbe hatte einen auffallend grossen Werth, etwa 9 mal so gross als diejenige der früher benutzten Spirale. Es fand sich dabei, dass diese Rolle in Folge der eigenthümlichen Anordnung ihrer Windungen einen Condensator von überraschend grosser Capacität repräsentirte. Sie eignete sich daher, wie sich aus den folgenden Betrachtungen ergeben wird, mit der ersten Spirale combinirt zu dem Studium der Interferenzerscheinungen electrischer Schwingungen. Diese Erscheinungen müssen stets eintreten, wenn in einem System mehrerer miteinander verbundener Rollen Ströme erregt werden. Die Grundlage der Theorie der electrischen Interferenzen hat Schiller²⁾ in seiner mehrfach erwähnten Abhandlung gegeben und hat derselbe besonders das System von Differentialgleichungen aufgestellt, das jenen Erscheinungen entspricht. Eine Lösung dieser Gleichungen zu geben, sowie eine Vergleichung der Resultate der Theorie mit Experimenten anzustellen, hat derselbe nicht versucht.

1) Electr. Maassbest. V. Ueber electr. Schwingungen. p. 677. 690.

2) l. c. p. 551–555.

In der That sind die Lösungen der Differentialgleichungen sehr complicirt, sobald man die Rollen noch mit einem besonderen Condensator verbindet oder mehr als zwei Rollen benutzt. Dagegen erhält man einfache Lösungen, wenn man die Schwingungen untersucht in einem System, welches nur aus zwei Spiralen besteht.

Hierbei sind zwei Hauptfälle zu unterscheiden:

a) Der eine Endpunkt der Rolle I ist isolirt, der andere mit Rolle II verbunden. Letztere ist an ihrem anderen Ende zur Erde abgeleitet (Taf. IV Fig. 2).

b) Die beiden Rollen sind zu einem geschlossenen Kreise verbunden. Das eine gemeinsame Ende kann dabei zur Erde abgeleitet sein. (Taf. IV Fig. 3).

Wir wollen kurz diese beiden Fälle unterscheiden: als Stellung der Rollen hintereinander und nebeneinander.

2. Ich will zuerst die Theorie dieser beiden Fälle entwickeln und dann zu den Versuchen übergehen.

a) Die Rollen liegen hintereinander.

Es seien für die beiden Rollen:

die electrodynamischen Potentiale p_1, p_2 ;

die Widerstände w_1, w_2 ;

die Capacitäten c_1, c_2 ;

die Stromstärken zur Zeit t i_1, i_2 ;

das electrostatische Potential sei in A ω_1 , in B ω_2 .

Dann gelten die Gleichungen:

$$(1) \quad p_1 \frac{di_1}{dt} + w_1 i_1 + \omega_1 - \omega_2 = 0.$$

$$(2) \quad p_2 \frac{di_2}{dt} + w_2 i_2 + \omega_2 = 0.$$

$$(3) \quad i_1 = c_1 \frac{d\omega_1 - d\omega_2}{dt}, \quad i_2 = c_2 \frac{d\omega_2}{dt}. \quad (4)$$

Bezeichnet man noch $\omega_1 - \omega_2$ mit ω , so ist:

$$p_1 c_1 \frac{d^2 \omega}{dt^2} + w_1 c_1 \frac{d\omega}{dt} + \omega = 0,$$

$$p_2 c_2 \frac{d^2 \omega_2}{dt^2} + w_2 c_2 \frac{d\omega_2}{dt} + \omega_2 = 0.$$

$$(5) \quad \omega = e^{-\frac{\lambda_1 t}{T_1}} \left\{ A_1 \sin \frac{\pi t}{T_1} + B_1 \cos \frac{\pi t}{T_1} \right\},$$

$$(6) \quad \omega_2 = e^{-\frac{\lambda_2 t}{T_2}} \left\{ A_2 \sin \frac{\pi t}{T_2} + B_2 \cos \frac{\pi t}{T_2} \right\},$$

$$(7) \quad \text{wo: } \frac{\lambda_1}{T_1} = \frac{1}{2} \frac{w_1}{p_1}, \quad T_1 = \pi \sqrt{p_1 c_1} \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda_1}{\pi} \right)^2},$$

$$(8) \quad \frac{\lambda_2}{T_2} = \frac{1}{2} \frac{w_2}{p_2}, \quad T_2 = \pi \sqrt{p_2 c_2} \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda_2}{\pi} \right)^2}.$$

Die Stromstärken i_1 und i_2 ergeben sich leicht aus den Gl. (3) und (4).

An dem Electrometer, welches stets in A angebracht war, konnte man für jeden Augenblick die Werthe von ω_1 beobachten. Es ist aber $\omega_1 = \omega + \omega_2$, also:

$$(9) \quad \begin{aligned} \omega_1 = & e^{-\frac{\lambda_1 t}{T_1}} \left\{ A_1 \sin \frac{\pi t}{T_1} + B_1 \cos \frac{\pi t}{T_1} \right\} \\ & + e^{-\frac{\lambda_2 t}{T_2}} \left\{ A_2 \sin \frac{\pi t}{T_2} + B_2 \cos \frac{\pi t}{T_2} \right\}. \end{aligned}$$

Man beobachtet daher in A die Summe zweier periodischer Veränderungen, von denen die eine so verläuft, als ob die Spirale I allein alternirende Veränderungen mit der dieser Rolle zukommenden Periode T_1 lieferte; während das zweite Glied einer Reihe von Schwingungen entspricht von derselben Periode, welche die zweite Rolle allein liefern würde. Die Bestimmung der 4 Integrationsconstanten A_1, A_2, B_1, B_2 durch die Anfangswerthe von $\omega_1, \omega_2, i_1, i_2$ würde eine Berücksichtigung der Rückwirkung des verschwindenden, primären Stromes erfordern und dann zu ziemlich complicirten Rechnungen führen. Man gelangt indess durch die folgende Betrachtung zu Werthen, welche geeignet sind, die Versuche auszudrücken.

Zur Zeit: $t = 0$, sei: $\omega_1 = \omega_2 = 0$.

In derjenigen Spirale, in welcher der Strom direct inducirt wird — es sei die Spirale I — sei die Stromstärke in diesem Augenblick J . Also:

$$i_1 = J, \quad t = 0.$$

In der Spirale II ist in diesem Falle jedenfalls ein schwächerer Strom vorhanden. Ist ε ein echter Bruch, so sei dieselbe:

$$i_2 = J \cdot \varepsilon, \quad t = 0.$$

Hiernach findet man:

$$B_1 = B_2 = 0.$$

$$A_1 = \frac{T_1}{c_1} \cdot \frac{J}{\pi}, \quad A_2 = \frac{T_2}{c_2} \cdot \frac{J}{\pi} \cdot \varepsilon.$$

$$(10) \quad \omega_1 = \frac{J}{\pi} \left\{ \frac{T_1}{c_1} e^{-\frac{\lambda_1 t}{T_1}} \sin \frac{\pi t}{T_1} + \varepsilon \cdot \frac{T_2}{c_2} e^{-\frac{\lambda_2 t}{T_2}} \sin \frac{\pi t}{T_2} \right\}.$$

Diese Gleichung kann durch Beobachtung von ω_1 geprüft werden.

b) Die Rollen liegen nebeneinander.

An der einen Verbindungsstelle A (Taf. IV Fig. 3) der Rollen befindet sich das Electrometer. Die andere Verbindung B sei zur Erde abgeleitet. Durch diese Annahme werden die aufzustellenden Gleichungen etwas einfacher; doch ist dieselbe durchaus unwesentlich. Das electrostatische Potential in A sei ω ; in B ist dasselbe Null.

Behalten wir ausserdem die früheren Bezeichnungen bei, so lauten die Differentialgleichungen:

$$(11) \quad p_1 \frac{di_1}{dt} + w_1 i_1 + \omega = 0. \quad p_2 \frac{di_2}{dt} + w_2 i_2 + \omega = 0. \quad (12)$$

$$(13) \quad i_1 + i_2 = (c_1 + c_2) \frac{d\omega}{dt}.$$

Setzt man:

$$\omega = e^{\rho t}, \quad i_1 = \mu \cdot e^{\rho t}, \quad i_2 = \nu \cdot e^{\rho t},$$

$$\mu = -\frac{1}{p_1 \rho + w_1}, \quad \nu = -\frac{1}{p_2 \rho + w_2},$$

$$C = c_1 + c_2,$$

so erhält man eine Gleichung dritten Grades für ρ :

$$(14) \quad \rho \left(\rho + \frac{w_1}{p_1} \right) \left(\rho + \frac{w_2}{p_2} \right) + \frac{1}{C p_1} \left(\rho + \frac{w_2}{p_2} \right) + \frac{1}{C p_2} \left(\rho + \frac{w_1}{p_1} \right) = 0.$$

Setzt man für die drei Wurzeln dieser Gleichung:

$$\rho_1 = -\alpha + i\beta, \quad \rho_2 = -\alpha - i\beta, \quad \rho_3 = -\gamma,$$

so sind die vollständigen Lösungen, bei denen die imaginären Ausdrücke bereits durch geeignete Bestimmung der Integrationsconstanten fortgefallen sind:

$$(15) \quad \omega_1 = e^{-\alpha t} \{ A_1 \sin \beta t + A_2 \cos \beta t \} + A_3 e^{-\gamma t},$$

$$(16) \quad i_1 = e^{-\alpha t} \{ (A_1 x_1 - A_2 \lambda_1) \sin \beta t + (A_1 \lambda_1 + A_2 x_1) \cos \beta t \} + A_3 \sigma_1 e^{-\gamma t},$$

$$(17) \quad i_2 = e^{-\alpha t} \{ (A_1 x_2 - A_2 \lambda_2) \sin \beta t + (A_1 \lambda_2 + A_2 x_2) \cos \beta t \} + A_3 \cdot \sigma_2 e^{-\gamma t}$$

Hier ist zur Abkürzung gesetzt:

$$x_1 = \frac{p_1 \alpha - w_1}{(p_1 \alpha - w_1)^2 + \beta^2 \cdot p_1^2}, \quad x_2 = \frac{p_2 \alpha - w_2}{(p_2 \alpha - w_2)^2 + \beta^2 p_2^2},$$

$$\lambda_1 = \frac{p_1 \beta}{(p_1 \alpha - w_1)^2 + p_1^2 \beta^2}, \quad \lambda_2 = \frac{p_2 \beta}{(p_2 \alpha - w_2)^2 + \beta^2 p_2^2},$$

$$\sigma_1 = \frac{1}{p_1 \gamma - w_1}, \quad \sigma_2 = \frac{1}{p_2 \gamma - w_2}.$$

A_1, A_2, A_3 sind die Integrationsconstanten, welche sich durch die Anfangswerthe von ω, i_1 und i_2 bestimmen lassen. Hierbei würde man aber dieselben Schwierigkeiten finden, die bei der vorigen Entwicklung auftraten. Auch lässt sich der Verlauf der electricischen Bewegung ohne eine nähere Bestimmung der Constanten übersehen.

Die Veränderungen des electrostatischen Potentials ω bestehen nicht, wie zuvor, aus der Summe zweier Schwingungen von verschiedener Dauer, sondern aus einer periodischen und einer aperiodischen Veränderung. Die Periode der ersteren ist:

$$\vartheta = \frac{\pi}{\beta}.$$

Auch die Ströme bestehen aus einem periodischen und einem aperiodischen Theile. Für jenen ist die Schwingungsdauer ebenfalls ϑ . Im allgemeinen sind die Schwingungsphasen, sowie die Amplituden für die beiden Ströme verschieden.

Das hier behandelte Problem steht in nahem Zusammenhange mit der vor längerer Zeit von Feddersen¹⁾

1) Pogg. Ann. CXXX. p. 439—457. 1867.

entwickelten Theorie der Stromverzweigung bei der oscillatorischen, electrischen Entladung.

Die hier angestellte Rechnung bleibt nämlich auch dann noch gültig, wenn man in A (Taf. IV Fig. 3) einen Condensator hinzufügt. Es ändert sich dadurch nur die Grösse C . War dieselbe bisher $c_1 + c_2$, so wird sie, wenn die Capacität des hinzugefügten Condensators k ist:

$$c_1 + c_2 + k.$$

Die Resultate Feddersen's¹⁾ stimmen denn auch insoweit mit den hier gefundenen überein, als die Stromstärken ebenfalls ein periodisches und ein aperiodisches Glied enthalten. Für die Schwingungsdauer selbst findet Feddersen einen anderen Werth, da er dieselbe von dem unverzweigten Theile des Stromkreises abhängen lässt. —

Die Schwingungsdauer des Potentials ω war das Hauptobject der später zu besprechenden Versuche. Um dieselbe zu bestimmen, muss die Gleichung (14) aufgelöst, oder wenigstens aus derselben die Grösse β ermittelt werden. In jener Gleichung sind die Grössen C , p_1 , p_2 als bekannt und genau bestimmt anzusehen. Die Glieder $\frac{w_1}{p_1}$ und $\frac{w_2}{p_2}$ üben auf die Schwingungsdauer nur einen verschwindend kleinen Einfluss. Schon früher [vgl. Abschn. I Gl. (7) und (8)] ist bemerkt worden, dass die Schwingungsdauer einer einzigen Spirale ohne merklichen Fehler durch die Formel:

$$T = \pi \sqrt{pc}$$

ausgedrückt wird. Diese Formel entsteht aber gerade durch Vernachlässigung des Gliedes $\frac{w}{p}$. Mit demselben Rechte kann man auch hier den Einfluss dieser Glieder vernachlässigen. Hiervon habe ich mich übrigens noch durch besondere Rechnungen überzeugt.

Sobald es sich also nur um die Ermittlung von β

1) l. c. p. 443 Formel (5).

handelt, kann man in der Gleichung (14) die Glieder $\frac{w}{p}$ fortlassen und erhält:

$$\varrho^2 + \frac{1}{Cp_1} + \frac{1}{Cp_2} = 0,$$

$$\varrho = i\beta = i\sqrt{\frac{1}{C}\left(\frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2}\right)},$$

oder:

$$(18) \quad \vartheta = \frac{\pi}{\beta} = \pi \sqrt{\frac{(c_1 + c_2)p_1 p_2}{p_1 + p_2}}.$$

Bezeichnet man noch die Schwingungszeiten der beiden einzelnen Spiralen mit T_1 und T_2 , wo:

$$T_1 = \pi \sqrt{p_1 c_1}, \quad T_2 = \pi \sqrt{p_2 c_2},$$

so kann man die Gleichung (18) in der für die Rechnung bequemer Form schreiben:

$$(19) \quad \vartheta = T_1 \cdot T_2 \sqrt{\frac{c_1 + c_2}{c_1 T_2^2 + c_2 T_1^2}},$$

oder auch:

$$\frac{c_1 + c_2}{\vartheta^2} = \frac{c_1}{T_1^2} + \frac{c_2}{T_2^2}.$$

Die Periode der combinirten Schwingung zweier Spiralen nebeneinander ist also verschieden von der Schwingungsdauer der einzelnen Spiralen und lässt sich aus den Constanten derselben p_1 , p_2 , c_1 , c_2 , T_1 , T_2 berechnen.

3. Um die aus der Theorie gefolgerten Resultate durch geeignete Versuche zu prüfen, bedurfte man einer genauen Kenntniss der Constanten der beiden Spiralen. Rolle I war die schon früher benutzte Inductionsrolle des Schlitteninductionsapparates, Rolle II die oben beschriebene Doppelspirale in der Verbindung, bei welcher die Ströme die beiden Einzelrollen in gleichem Sinne durchlaufen. Die Schwingungsdauer von Rolle I allein folgt aus Abschnitt I zu 32,9. Die Capacität des Condensators dieser Rolle wurde dadurch bestimmt, dass dieselbe mit einem Kohlrausch'schen Condensator verbunden und dann von

neuem die Schwingungsdauer beobachtet wurde. Die Capacität des Kohlrausch-Condensators lässt sich nach der Formel:

$$c = \frac{\pi r^2}{4\pi \cdot e} \cdot \text{mm}$$

berechnen, wo r den Radius der Platten, e ihre Entfernung in Millimetern bedeutet. Es ergab sich als Mittel mehrerer Beobachtungen bei verschiedenem e für den Condensator von I:

$$c_1 = 1463 \text{ mm.}$$

Um dieselben Grössen für Rolle II zu finden, musste ebenfalls deren Schwingungsdauer allein und in Verbindung mit einem Condensator bestimmt werden. Letzterer durfte nicht zu klein sein, und habe ich dazu den Condensator benutzt, welcher in Abschnitt I mit k' bezeichnet ist.

Die Capacität desselben ergibt sich aus den Gleichungen (vgl. Tab. I):

$$32,9 = \pi \sqrt{p_1 c_1}, \quad 130,7 = \pi \sqrt{p_1 (c_1 + k')}, \quad k' = 21630 \text{ mm.}$$

Für die Schwingungsdauer der Rolle II ergab sich bei zwei Versuchen, welche durch längere Zwischenzeit getrennt waren:

Rolle II allein:	Rolle II verbunden mit k' :
279	292,5
283	294,5
Mittel: 281	293,5

Aus den Gleichungen:

$$281 = \pi \sqrt{p_2 c_2}, \quad 293,5 = \pi \sqrt{p_2 (c_2 + k')}$$

ergibt sich dann:

$$c_2 = 237870 \text{ mm.}$$

Wie oben erwähnt, zeichnete sich diese Rolle durch eine grosse Schwingungsdauer aus und verdankte sie dieselbe hauptsächlich ihrer ausserordentlich grossen Condensatorcapacität, jedenfalls eine Folge der eigenthümlichen Anordnung ihrer Windungen. Die electrodynamischen Potentiale lassen sich aus den angegebenen Zahlen ebenfalls berechnen. Doch werden dieselben bei den späteren Ver-

suchen nicht weiter verwerthet. Es mag aber bemerkt werden, dass $p_1 > p_2$ war.

Ich komme nun zu den Versuchen zur Prüfung der theoretischen Entwicklungen, entsprechend den beiden verschiedenen Anordnungen der Rollen.

a) Die beiden Rollen liegen hintereinander.

Es macht hierbei einen wesentlichen Unterschied, in welcher der beiden Rollen der Strom direct inducirt wird.

In der Tabelle IV sind einige der erhaltenen Reihen zusammengestellt, bei welchen der Strom in Rolle I inducirt wurde. Tabelle V enthält diejenigen Versuchsreihen, bei welchen der Strom in II erregt wurde. Hierbei waren die Rollen I und II ihrer Lage nach miteinander vertauscht. Die Zuleitung zum Electrometer befand sich stets an dem isolirten Ende in A (Taf. IV Fig. 3).

Es wurden diejenigen Schraubentheile aufgesucht, bei welchen das Electrometer keine Ladung erhielt: die Nullpunkte, und sind daneben die Differenzen derselben vermerkt.

Tabelle IV.

1.			2.		
Nullpunkt.	Differenz.		Nullpunkt.	Differenz.	
6825	32	1	6826	32	1
6793	31	2	6794	35	2
6762	33	3	6759	32	3
6729	30	4	6727	35	4
6699	34	5	6692	32	5
6665	32	6	6660	33	6
6633	33	7	6627	33	7
6600	27	8	6594	34	8
6573	36	9	6560	32	9
6537	30	10	6528	35	10
6507	—	—	6493	32	11
—	—	—	6461	34	12
—	—	—	6427	—	—

Tabelle V.

1.			2.			3.		
Nullpunkt.	Differenz.		Nullpunkt.	Differenz.		Nullpunkt.	Differenz.	
6820	252	1	6820	280	1	6830	289	1
6568	303	2	6540	250	2	6541	263	2
6265	255	3	6290	318	3	6278	314	3
6010	322	4	5972	235	4	5964	243	4
5688	—	—	5737	—	—	5721	317	5
—	—	—	—	—	—	5404	232	6
—	—	—	—	—	—	5172	—	—

Die angestellten Versuche dienten zur Prüfung der Gleichung (10). Nach derselben sollte das Potential ω_1 der Summe zweier Schwingungen gleich sein, deren Schwingungszeiten übereinstimmen mit den Schwingungszeiten der Einzelspiralen. Die Amplituden sind jedenfalls von verschiedener Grösse und für diejenige Schwingung die grössere, welche direct inducirt wurde. Bezeichnen wir dieselbe als Hauptschwingung, die andere als Nebenschwingung, so hatten bei der Tabelle IV die Hauptschwingungen die Dauer 32,9, die Nebenschwingungen die Dauer 281, während bei den Versuchen der Tabelle V die Verhältnisse umgekehrt waren.

Diese Folgerungen werden durch den Versuch bestätigt. Die Mittelwerthe der Schwingungsdauer sind bei Tabelle IV für Reihe (1) 31,8, für Reihe (2) 33,2, welche Zahlen wenig von 32,9 abweichen. Eigenthümlich ist der Einfluss der Nebenschwingung bei den beiden Reihen. Bei der ersten sind die ungeraden Schwingungen grösser als die geraden. Bei Reihe (2) findet das Umgekehrte statt. Es ergibt sich daraus, dass die von dem Anfangszustande abhängende Grösse ϵ bei der ersten Reihe positiv, bei der zweiten negativ ist. Eine genügende Erklärung dieser Erscheinung vermag ich nicht zu geben. Jedenfalls hängt dieselbe mit der Stromvertheilung in den ersten Augenblicken nach der Oeffnung des primären Stromes zusammen, und könnte die Wirkung des Stromunter-

brechers sich durch längere Benutzung etwas verändert haben.

Aehnliche Erscheinungen finden sich auch bei den übrigen Versuchsreihen. Jedenfalls ist die Amplitude der Nebenschwingung eine sehr kleine im Vergleich zu der Hauptschwingung, wie sich aus den geringen Veränderungen der Schwingungsdauer ergibt. Bei den Versuchen der Tabelle V hatte die Hauptschwingung die Dauer 281, die Nebenschwingung die Dauer 32,9. Die mittlere Schwingungsdauer ist:

bei Reihe (1): 283, Reihe (2): 273,2, Reihe (3): 276,3, welche Zahlen nur wenig von 281 abweichen. Bei der Reihe (1) sind die ungeraden Schwingungen die kürzeren, die geraden die längeren. Bei Reihe (2) und (3) findet das Umgekehrte statt. Die Veränderungen der Schwingungsdauer sind hierbei bedeutender als bei Tabelle IV. Die Amplituden der Nebenschwingung waren also verhältnissmässig grösser als vorher. Abgesehen davon, dass der Factor ϵ keineswegs derselbe in beiden Fällen zu sein braucht, gibt auch hiervon die Gleichung (10) Rechenschaft. Die Amplituden sind nämlich proportional mit den Factoren:

$$\frac{T_1}{c_1} \text{ und } \frac{T_2}{c_2} \text{ oder } \frac{32,9}{1463} \text{ und } \frac{281}{237\,870}.$$

Ersterer ist 0,02, letzterer 0,001. — Diese Factoren kommen den Amplituden zu ohne Rücksicht darauf, welche Spirale direct inducirt wurde.

Ein weiteres Eingehen hierauf scheint für den Augenblick noch unnütz, da man doch noch nicht wissen kann, ob die überall gemachte Voraussetzung, dass innerhalb ein und derselben Spirale die Stromstärken keine Phasenunterschiede haben, in aller Strenge erfüllt ist.

b) Die beiden Rollen liegen nebeneinander.

Die Versuchsanordnung ist hierbei durch Tafel IV Fig. 3 wiedergegeben. Die Ströme wurden ausschliesslich

in der Rolle I direct inducirt. An dem Electrometer in A wurden die Nullpunkte beobachtet.

Die Resultate sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI.

1.		2.		3.		4.	
Nullp.	Diff.	Nullp.	Diff.	Nullp.	Diff.	Nullp.	Diff.
—	— 1	—	— 1	6825	229 1	6831	219 1
6596	204 2	6605	221 2	6596	219 2	6612	246 2
6392	250 3	6384	228 3	6377	235 3	6366	198 3
6142	197 4	6156	229 4	6142	222 4	6168	248 4
5945	259 5	5927	223 5	5920	231 5	5920	208 5
5686		5704		5689		5712	

Nach Gleichung (15) soll die Veränderung von ω aus einem periodischen und einem aperiodischen Gliede bestehen. Je nach der relativen Grösse und dem Vorzeichen des letzteren muss eine Verlängerung der ungeraden und eine Verkürzung der geraden Schwingungen oder umgekehrt stattfinden. Die Schwingungsdauer selbst muss sich als Mittelwerth einer Anzahl von Schwingungspaaren ergeben. In der That findet man für die Schwingungsdauer die nahezu übereinstimmenden Zahlen:

Reihe (1) 227,5

Reihe (2) 225,2

Reihe (3) Nr. 1—4 226,2

Reihe (4) Nr. 1—4 227,8.

Die Schwingungsdauer ϑ liess sich berechnen aus den Gleichungen (18) oder (19).

Setzt man in:

$$\vartheta = T_1 \cdot T_2 \cdot \sqrt{\frac{c_1 + c_2}{c_1 T_1^2 + c_2 T_2^2}},$$

$$T_1 = 32,9, \quad c_1 = 1463,$$

$$T_2 = 281, \quad c_2 = 237\,870,$$

so ergibt sich:

$$\vartheta = 234,2.$$

Der kleine Unterschied zwischen der beobachteten und der berechneten Schwingungsdauer rührt wahrscheinlich von einer Ungenauigkeit in der Bestimmung von c_2 her. Nimmt man z. B. statt der Mittelwerthe (vgl. p. 235) 281 und 293,5, die Zahlen der ersten Beobachtung 279 und 292,5, so erhält man $c_2 = 218\,840$ und $\vartheta = 230,1$. — Auch scheint die Capacität c_2 sich im Laufe der Zeit langsam etwas verändert zu haben.

Mit Berücksichtigung dieser Umstände sind die Beobachtungen als Bestätigung des berechneten Werthes anzusehen.

Die von den Anfangszuständen abhängenden Werthe A_1 , A_2 , A_3 in den Gleichungen (15), (16), (17), sind auch hier bei den verschiedenen Reihen verschieden ausgefallen. Denkt man sich den Anfangspunkt der Zeit so gelegt, dass $A_2 = 0$, so würde:

$$\omega = A_1 e^{-at} \sin \beta t + A_3 e^{-\gamma(t-t_0)}$$

sein. Bei Reihe (1) und (3) sind die ungeraden Schwingungen die längeren. In diesem Falle hatten A_1 und A_3 gleiche Vorzeichen. In Reihe (4) sind jene die kürzeren. Dies würde voraussetzen, dass A_1 und A_3 verschiedene Vorzeichen hatten. Bei Reihe (2) endlich sind die Schwingungen nahezu gleich, also muss A_3 jedenfalls sehr klein gewesen sein.

Die zusammengesetzten Schwingungen zweier Spiralen bestätigen die theoretisch entwickelten Schwingungsgesetze.

Wie oben bemerkt, haben wir uns nur mit den beiden einfachsten Fällen beschäftigt, da nur bei diesen eine Vergleichung von Theorie und Erfahrung durchzuführen war. Gleichzeitig sind aber auch diese beiden Fälle als die Haupttypen der Combinationsschwingungen anzusehen. Bei einer beliebigen Combination von Rollen und Condensatoren lassen sich nämlich stets die vorkommenden Veränderlichen darstellen als Summen periodischer und aperiodischer Glieder.

Zur weiteren allgemeinen Charakterisirung dieser Schwingungserscheinungen mag noch bemerkt werden, dass dieselben mit den Lichtschwingungen, insbesondere mit den Interferenzerscheinungen bei denselben auch nicht die entfernteste Analogie zeigen. Näher stehen dieselben den Schallschwingungen. Die Schwingungen, wie sie bei einer Spirale allein stattfinden, kann man etwa mit den Luftschwingungen in einem Hohlraume vergleichen. Bei den Schwingungen zweier Rollen hintereinander erfolgt eine Bewegung, welche eine gewisse Aehnlichkeit mit der akustischen Resonanz hat, ohne dass jedoch die Fundamentalgesetze für dieselbe sich hierauf übertragen liessen.

Die Schwingungen der beiden Rollen nebeneinander stehen am nächsten den Schwingungen eines physischen, aus zwei Massen (m_1 und m_2) bestehenden Pendels. Befinden sich dieselben, fest miteinander verbunden, in den Entfernungen l_1 und l_2 von der Drehungsaxe, so lässt sich die Schwingungsdauer des zusammengesetzten Pendels ausdrücken durch m_1 , m_2 , T_1 , T_2 , welche Grössen die Schwingungszeiten der beiden Massen bezeichnen, wenn dieselben ohne Verbindung miteinander für sich allein schwingen. Im einzelnen stimmt die sich hieraus ergebende Formel aber keineswegs mit der früher für diesen Fall entwickelten Formel (19) der electrischen Schwingung überein.

Halle a/S., November 1878.

III. *Erwiderung auf Hrn. Hittorf's Kritik der Abhandlung über Electricitätsleitung und Electrolyse der chemischen Verbindungen; von Dr. L. Bleekrode.*

Meine Abhandlung über Electrolyse¹⁾ hat Hrn. Hittorf²⁾ Veranlassung zu eingehenden Betrachtungen

1) Wied. Ann. III. p. 161. 1878.

2) Wied. Ann. IV. p. 374; V. p. 580. 1878.

gegeben. Ich erlaube mir in Bezug auf dieselben das Folgende zu bemerken:

Nicht hauptsächlich der Satz selbst: „Electrolyte sind Salze“ ist von mir angegriffen worden, sondern vielmehr die Folgerungen aus demselben in Betreff der Electrolysirbarkeit der Verbindungen. Hierauf beziehen sich in der Abhandlung des Hrn. Hittorf¹⁾ die folgenden Sätze:

„Als Typen der Electrolyte können die sogenannten basischen Oxyde dienen, denen wir die Formel MO geben.“

„Alle zusammengesetzten Körper, welche als gute Leiter auftreten, tauschen stets ihre Ionen gegenseitig aus, wenn sie im flüssigen Zustande einander berühren.“

„Nur bei denjenigen Verbindungen vermag die Electricität diesen Austausch unter den Molecülen hervorzurufen, welche denselben auch durch die gewöhnlichen Erscheinungen der Wahlverwandtschaft gegen andere ähnlich constituirte Körper zeigen.“

„Weiter wird hingestellt, dass Verbindungen, wie geschmolzene Borsäure, Schwefelkohlenstoff u. s. w. isoliren, weil sie nicht mit den basischen Verbindungen und untereinander den Austausch der Bestandtheile zeigen, dass die Molecüle dieses Austausches unfähig sind. Schliesslich heisst es (p. 572): „Alle Electrolyte sind Salze im Sinne der neueren Chemie. Während der Electrolyse findet der Austausch zwischen denselben Bestandtheilen ihrer Molecüle statt, wie bei der doppelten Wahlverwandtschaft.“

Da ich die Absicht hatte, den Antheil des Wasserstoffes an der Electrolysirbarkeit von Verbindungen zu prüfen, auch deshalb, weil diesem Elemente in den neueren Untersuchungen von Prof. Kohlrausch²⁾ eine besondere Rolle zu ertheilt wird, bot sich die Gelegenheit, bei den nämlichen Körpern zu bestimmen, in welchem Grade der Austausch der Molecüle durch Wahlverwandtschaft damit verknüpft ist, welcher nach den citirten Sätzen von

1) Pogg. Ann. CVI. p. 554 u. ff. 1859.

2) Repertorium für Experimentalphysik XIII. p. 13.

Hittorf als Hauptbedingung dazu betrachtet wird. Ich brauchte also für diesen Zweck vorzüglich für sich selbst flüssige Wasserstoff- oder Metallverbindungen, von denen ich zeigen konnte, dass sie isolirten, obgleich ihre Zersetzung durch Wahlverwandschaft bekannt war¹⁾. Entgegen der Behauptung des Hrn. Hittorf (l. c. p. 404 und 406) „ich erkläre diese oder jene Verbindung als Salze“ war es mir in der That gleichgültig, ob jene Verbindungen Salze seien oder nicht; es findet sich sogar keine einzige derartige Verbindung unter denselben.

Die modernen Chemiker sind durchaus nicht so einig über die Deutung des Begriffes Salz, wie es Hr. Hittorf hinstellen will, und seine Definition²⁾ ist weder allgemein angenommen, noch passt sie genau für diese Art von Verbindungen. Mit Würtz gibt es sehr viele Anhänger der Liebig'schen Auffassung, derzufolge Salze Körper sind, die von Säuren abstammen, deren Wasserstoff gegen Metalle ausgetauscht ist. Diese Bestimmung ist nicht einwurfsfrei, aber dies lässt sich auch von der des Hrn. Hittorf behaupten. Denn bei gleich constituirten Verbindungen, z. B. salpetersaurem Kupfer und salpetersaurem Zink oder salpetersaurem und schwefelsaurem Kali sollten danach schon durch ihre Mischung gegenseitige Zersetzungen eintreten; man kann sich diese denken, bewiesen sind sie jedoch nicht. Auch die Williamson'sche Theorie der chemischen Verbindungen reicht für einige Fälle sehr gut aus, mit anderen Reactionen hingegen ist sie schwer in Einklang zu setzen.

Der Satz von Hittorf „Electrolyte sind Salze“ kann aber nicht allgemein gültig sein, da nach ihm selbst geschmolzenes Antimonoxyd und geschmolzenes Wismuthoxyd Electrolyte sind. Es wird wohl kaum ein Chemiker diese Körper zu den Salzen zählen, ebensowenig wie die basischen Oxyde KOH und NaOH, welche ebenfalls

1) Diese Auffassung ist deutlich auf p. 193 meiner Abhandlung ausgesprochen.

2) Wied. Ann. IV. p. 390 u. ff. 1878.

Electrolyte sind und doch nach chemischen Vorgängen ihre Bestandtheile nicht miteinander austauschen werden. Demnach liegt kein wesentlicher Grund vor, warum andere Gattungen von Verbindungen, ohne zu den Salzen zu gehören, nicht gleichfalls electrolysirbar sein können.

Hr. Hittorf will nicht unbedingt zugeben, dass die Cyanwasserstoffsäure und das flüssige Ammoniak Electrolyte sind. Indess theilt er doch selbst von ersterer Verbindung mit, Gay-Lussac habe die Entwicklung von H und Cy durch Electrolyse beobachtet. Ich glaube diese Säure völlig rein bereitet zu haben, da sie jetzt seit mehr denn zwei Jahren im Dunkeln sich ohne Zersetzung bewahrt hat. Auch habe ich viele Sorgfalt auf die Bereitung des chemisch reinen flüssigen Ammoniaks verwendet. Trotzdem will Hr. Hittorf die Electrolysirbarkeit durch Verunreinigungen erklären. Es soll erstens das flüssige Ammoniak die Glassubstanz zersetzen, zweitens soll sich die neugebildete Verbindung in der Flüssigkeit lösen, drittens soll sie ein Electrolyt sein, und viertens muss eben Kaliumamid gebildet werden. Hr. Hittorf scheint indess die von mir ausdrücklich hervorgehobene Thatsache nicht beachtet zu haben, dass die blaue Färbung der Flüssigkeit mit dem Strome auftritt und sofort verschwindet, wenn dieser aufhört. Wäre auf irgend eine Weise Kaliumamid gebildet, so sollte doch eher diese Färbung andauern, da ja diese Substanz über 100° ohne Zersetzung geschmolzen werden kann. Auch die Lösung der Glasbestandtheile halte ich bei der geringen Zeitdauer des Versuches für sehr unwahrscheinlich. Das Ammoniakgas wurde unmittelbar vor dem Versuche condensirt und dann der Strom durchgeleitet; im Ganzen dauerte der Versuch etwa zehn Minuten¹⁾. Ausserdem ist die Bildung des Kaliumamids bis jetzt nur bei erhöhter Temperatur bekannt; eine andere Entstehungsweise ist

1) Die Versuche von Exner und Goldschmiedt (Wied. Ann. IV. p. 424, 1878) beweisen, dass die Lösung des Glases in bekannten Fällen sehr langsam stattfindet.

wieder eine neue Hypothese. Die Erklärung, welche ich in meiner Abhandlung andeutete, stützt sich dagegen auf bekannte chemische Thatsachen.

Die kleinen Ablenkungen, welche ich bei meinen Versuchen erhielt, schreibt Hr. Hittorf ohne weiteres Verunreinigungen zu, trotzdem er der Anschauung ist, dass die Electrolyte und Isolatoren nicht scharf begränzt sind, und Uebergangsglieder sich vorfinden können (p. 405). Für die Vanadinsäure stellt Hr. Hittorf in seiner Abhandlung von 1859 die Wahrscheinlichkeit der Electrolysirbarkeit hin, jetzt hält er dieselbe für unwahrscheinlich wegen der Aehnlichkeit mit der Phosphorsäure, deren Electrolyse indess noch nicht geprüft ist.

Die Besprechung der wichtigen Reihe der organischen Metallradicale beschränkt sich nur auf eine Berichtigung meines Citates, aus welchem unversehens ein Wort ausgefallen war. Hr. Hittorf erkennt aber selbst an, dass ohnedem sein Satz leicht Missverständnisse veranlassen konnte. Dadurch sind aber meine Bedenken nicht beseitigt. Ich sehe in diesen Verbindungen keine Salze, wohl aber Körper, welche mit Electrolyten u. s. w. durch Wahlverwandschaft ihre Bestandtheile austauschen können und trotzdem den schlechtesten Leitern angehören.

Mit der Auffassung des Hrn. Hittorf in Betreff der Ergebnisse meiner Versuche mit Warren de la Rue's Chlorsilberbatterie und einigen isolirenden Verbindungen kann ich mich nicht einverstanden erklären. Nach seiner Bemerkung, es wäre nur ein negatives Resultat am Galvanometer beobachtet worden, deutet er auf die von Faraday beobachtete eigenthümliche Fortpflanzungsart des electrischen Stromes durch Flüssigkeiten (durch Fortführung) hin. Dieselbe ist indess von ihm mit Hülfe der Reibungselectricität nur bei einer einzigen Substanz beobachtet worden. Dagegen gelang es diesem Physiker nicht (obgleich er es für sehr wichtig hielt) trotz vieler Versuche sie mit dem galvanischen Strome in bestimmten chemischen Verbindungen hervorzubringen. Ich glaube in dieser Hinsicht eine Lücke

ausgefüllt zu haben und bezweifle kaum, dass man für die beobachteten Erscheinungen eine Analogie in der Fortpflanzung des galvanischen Stromes durch Gase finden wird.

Die Resultate meiner Experimente mit den flüssigen Wasserstoffsäuren dürften doch wohl wesentlich mehr sein, als eine Bestätigung der Versuche von Gore, wie Hr. Hittorf meint. Hr. Gore hat nur bei der Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure die Isolirung nachgewiesen, als er gelegentlich die Eigenschaften dieser Körper untersuchte. Deshalb wurden diese vereinzelt Beobachtungen auch noch nicht für die Thesen der Electrolyse verwerthet. Ich selbst habe alle flüssigen Wasserstoffsäuren geprüft (mit Ausnahme des Phosphorwasserstoffs, welchen ich nicht hinlänglich rein erhalten konnte) und viele Mühe und Sorgfalt auf ihre Reindarstellung verwendet. Danach konnte ich auch die Deutung der Experimente über die Electrolyse chemischer Verbindungen feststellen, welche für eine endgültige Theorie ihren Werth haben werden.

Gegen die Auffassung von Hrn. Hittorf über die Beziehung zwischen dem Leitungsvermögen im flüssigen wasserfreien Zustande und desselben Körpers in wässriger Lösung möchte ich einwenden, dass man wohl nicht ohne weiteres berechtigt ist, die bessere Leitung der Lösungen nur in der Bindung des Wassers zu suchen. Wenn auch, nach Thomsen's calorimetrischen Versuchen, einige flüssige Wasserstoffsäuren in Wasser gelöst mit demselben Hydrate bilden, so bleibt es doch fraglich, ob die Hydrate ohne ihre Mischung mit Wasser bei der Lösung Electrolyte sein würden. Es scheint mir hierbei die Meinung von F. Kohlrausch, dass eben die Mischung verschiedener isolirender Verbindungen dieselben electrolytisch leitend macht, doch wohl beachtungswerth zu sein. Eine wichtige Stütze dafür finde ich in den neueren Versuchen von Gladstone und Tribe¹⁾ über die Leitungsfähigkeit von

1) Proc. Roy. Soc. XXVI. p. 2. Beibl. I. p. 414. 1877.

Aethyljodid, -bromid, Chloroform u. s. f. und von Alkohol sowie den (viel besser leitenden) Mischungen derselben. Demzufolge wird höchst wahrscheinlich die Lösung wasserfreier Salzsäure in irgend einer anderen Flüssigkeit sich ebenfalls leitend zeigen.

Hittorf meint freilich (p. 409), er könne nicht finden, dass das Verhalten der flüssigen Wasserstoffsäuren seinem Satze „Electrolyte sind Salze“ irgend gefährlich werde; indess können nach den jetzigen sehr allgemein getheilten Ansichten diese Verbindungen als Wasserstoffsalze von ähnlicher Zusammensetzung wie KCl u. s. w. betrachtet werden. Diese, selbst durch ausserordentlich starke Ströme wahrscheinlich nicht (oder zweifelhaft) electrolysirebare Verbindungen können dennoch mit Salzen den Austausch ihrer Bestandtheile zeigen, denn man hat keinen triftigen Grund, wie ich schon in meiner vorigen Abhandlung andeutete, einen Parallelismus zwischen diesem Verhalten und der Schwierigkeit des Austausches festzustellen. Hr. Hittorf (p. 412) wollte den Versuchen von Gore einen Beweis für diesen Parallelismus entnehmen, indess spricht sich doch gerade Gore selbst in seiner Abhandlung über die flüssige Chlorwasserstoffsäure folgendermassen aus¹⁾:

„Oxides in general with the exception of lime and certain others, which do not readily combine with aqueous hydrochloric acid, were slowly converted in a greater or less degree into chlorides. Carbonates also, except that of lime, were in general converted in a greater or less degree into chlorides.“

Das Verhalten ist also ganz analog wie das der Schwefelsäure gegen kohlensauen Kalk, wobei auch infolge der Schwerlöslichkeit des gebildeten schwefelsauren Kalks die Einwirkung nur schwach ist. Wenn Hr. Hittorf ferner anführt, dass nach Pelouze die freien Säuren, in absolutem Alkohol gelöst, insbesondere kohlensaure

1) Gore, Proc. Roy. Soc. 1865. p. 213.

Salze nicht mehr zersetzen, so finde ich in dem von Hrn. Hittorf angedeuteten Aufsatz¹⁾ wörtlich: „Eine Lösung von Chlorwasserstoffgas in so concentrirtem Alkohol, dass das Gemenge nach mehrhundertmaliger Verdünnung mit Wasser das Lakmuspapier röthet, greift künstlichen kohlen-sauren Kalk und selbst Marmor mit ungemeiner Heftigkeit an. Sie greift auch, wiewohl weniger lebhaft, die kohlen-sauren Salze von Baryt, Strontian, Talkerde und Natron an, selbst wenn diese Salze vorher geglüht werden. Dagegen zersetzt sie kohlen-saures Kali nicht.“

Ich halte mich nach obigen Erwiderungen für berechtigt, die Einwände des Hrn. Hittorf als wenig begründet betrachten zu können. Wenn er es schliesslich dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft angemessen findet, die electrochemische Theorie von Berzelius zu verbannen, so kann er vielleicht darin Recht haben, doch will ich an einen Ausspruch des Hrn. Kekulé vom vorigen Jahre erinnern, wonach diese Theorie wahrscheinlich in modernisirter Form in einem künftigen Stadium der Wissenschaft wieder auftreten könnte. Ich bezweifle indess, ob die von Hrn. Hittorf vertheidigte Theorie ohne Abänderung an ihre Stelle treten wird.

Haag, November 1878.

IV. Ueber Fluorescenz; von O. Lubarsch,

ord. Lehrer an der Friedrichs-Realschule zu Berlin.

§ 1. Nachdem früher Stokes und nach ihm Hagenbach die durchgängige Abhängigkeit, Pierre dagegen die durchgängige Unabhängigkeit des erregten Fluorescenzlichtes vom erregenden behauptet hatten, hat Hr. Lommel²⁾ nachgewiesen, dass bei einer bestimmten

1) Pogg. Ann. XXVI. p. 348. 1832.

2) Pogg. Ann. CLIX. p. 514, 1876; Wied. Ann. III. p. 113, 1878.

Gruppe von Substanzen das erstere, bei einer anderen das letztere Verhalten eintritt. Obgleich ich nun, nach sorgfältigster Wiederholung der Lommel'schen Versuche, im Gegensatz zu meiner früher, allerdings nur nebenbei geäußerten Ansicht, die seinige als die richtige anerkennen muss,¹⁾ so kann ich mich dennoch seinen Angaben über die „fehlerhaften Methoden, welche allein Ursache des negativen Befundes anderer Forscher sind“, nicht völlig anschließen. Hr. Lommel gibt als Ursachen der Mangelhaftigkeit der von Hagenbach, theilweise auch von mir erhaltenen Resultate an:

1. Einwirkung der Absorption der fluorescirenden Flüssigkeit selbst auf das Fluorescenzlicht, auftretend bei der Beobachtung des Flüssigkeitsspiegels;

2. dieselbe Einwirkung bei der Beobachtung von der, dem erregenden Lichte entgegengesetzten Seite eines Diaphragmas (Methode des fluorescirenden Oculars);

3. Abweichung des Fluorescenzspectrums von dem typischen bei der directen Beobachtung durch ein Prisma.

Ich will zunächst zeigen, das von diesen Fehlerquellen nur die erste die einzig wirkende Ursache der früheren fehlerhaften Beobachtungen gewesen ist, dass dagegen die übrigen bei richtiger Anordnung der Versuche in der Praxis gänzlich unwirksam sind, wenn auch ihre Existenz sich theoretisch nachweisen lässt.

Wenn man concentrirtes Sonnenlicht zum Erregen eines fluorescirenden Flüssigkeitsspiegels gebraucht, so enthält das ausstrahlende Fluorescenzlicht stets so viele Strahlen, welche durch die Absorption der inneren Flüssigkeittheile nicht beeinflusst sind, dass man das Spectrum desselben, wenigstens in Bezug auf die Richtigkeit der Grenzen, als vollkommen typisch ansehen kann. Wirkt dagegen das schwächere homogene Licht erregend, so ist

1) Auch Brauner (Wien. Ber. 1877, p. 178—180; Beibl. II. p. 152, 1878) hat die Resultate von Lommel bestätigt.

Die Red.

das Fluorescenzspectrum nur typisch, so lange das erregende Licht nur äusserst wenig in die Flüssigkeit eindringt, d. h. an den Stellen starker Absorption; sowie dagegen die Absorptionsfähigkeit nachlässt, so wird die Menge des aus dem Inneren dringenden, durch Absorption modificirten Fluorescenzlichtes so überwiegend gegen das oberflächliche, typische, dass im Spectrum offenbar die brechbaren, absorbirbareren Strahlen sehr schwach auftreten oder sogar ganz fehlen müssen. Um also in diesem Falle ein typisches Spectrum zu erhalten, muss das erregende Licht so intensiv als irgend möglich genommen, die fluorescirende Schicht so dünn als möglich gewählt werden. Hr. Lommel erreicht dies vollkommen durch das streifend auf die Flaschenwand auffallende Licht¹⁾; nur muss bei dieser Methode, welche, wie schon erwähnt, nur für den vorliegenden Fall nöthig ist, die schädliche Einwirkung des reflectirten und zerstreuten erregenden Lichtes sorgfältig vermieden werden. Dieselben Resultate habe ich auch erhalten, wenn die Flüssigkeit 1 mm hoch über dem Boden eines unten mit schwarzem Sammt ausgekleideten Gefässes stand; dann erhielt man beim Beobachten des Spiegels der Flüssigkeit andere Resultate, als bei tiefer Schicht. Da Hr. Hagenbach und ich früher jedenfalls nur mit tieferen Schichten gearbeitet haben, so erklären sich die Fehler also sehr leicht.

In Betreff der nach Soret's Angaben angewendeten Methode des fluorescirenden Oculars²⁾ hat Hr. Lommel vollkommen Recht, wenn er deren allgemeine Anwendbarkeit in der früheren Form bestreitet, da in der That meine Diaphragmen etwas zu stark waren. Mit genügend dünnen Diaphragmen standen indess meine hiermit erhaltenen Resultate den durch die übrigen Methoden erhaltenen nicht nach. Diese Diaphragmen erhielt ich auf folgende Weise: Auf die drei Ränder eines sorgfältig gereinigten

1) Pogg. Ann. CLIX. 1876 und CLX. p. 86. 1877.

2) Pogg. Ann. CLIII. p. 424. 1874.

mikroskopischen, quadratischen Deckgläschens von 20 mm Kante wurden drei Glasstreifen von 3 mm Breite, 0,5 mm Dicke und der entsprechenden Länge und auf diese dann ein anderes gleichgrosses Deckgläschen mittelst sehr wenig Canadabalsam aufgekittet. Das so gebildete, nach einer Seite offene, parallelepipedische Kästchen von 0,5 mm Dicke wird mittelst einer sehr fein zugespitzten Pipette mit der Beobachtungsflüssigkeit gefüllt. Da mir der Apparat mit der Vierordt'schen Abblendungsvorrichtung, wie ich ihn früher benutzte¹⁾, nicht mehr zu Gebote stand, so entwarf ich nach Hagenbach's Methode auf der mit einem verticalen Spalt versehenen Wand eines hölzernen Kastens im dunklen Zimmer ein reines Spectrum und projecirte das Bild des Spaltes im Innern des Kastens auf das Diaphragma, welches nun von der anderen Seite her unter einem Winkel von ungefähr 60 Graden mittelst des gradsichtigen Spectroskops oder auch nur durch ein einfaches Prisma direct beobachtet wurde. So konnte ich z. B. an einer alcoholischen Lösung von Magdalaroth in beiden Fällen, wenn das erregende Licht sich von 46—48 (Bunsen) erstreckte, deutlich einen Streifen grünen Lichtes im Spectrum bemerken. Diese Methode ist also vollkommen brauchbar und jedenfalls sehr bequem, wenn man die früher erwähnte Abblendungsvorrichtung zur Verfügung hat.

Der von Hagenbach und Stokes öfter angewendeten Methode der Analyse eines linearen fluorescirenden Streifens mittelst eines einfachen Prismas macht Hr. Lommel besonders den Vorwurf, dass man dabei aus zu grosser Entfernung beobachten müsse und dass durch diesen Umstand, wie er theoretisch ableitet²⁾, die brechbaren Strahlen des Fluorescenzspectrums zu sehr geschwächt werden oder ganz fehlen. Gerade durch Anwendung dieser Methode bin ich aber weit schneller und

1) Pogg. Ann. CLIII. p. 424. 1874.

2) Pogg. Ann. CLIX. p. 83. 1876.

klarer zu der Ueberzeugung geführt worden, dass die Lommel'schen Ansichten die richtigen sind, als durch die mehr empfohlene Methode, mit dem Spectroskop zu arbeiten. Natürlich muss man auch hierbei falsche Resultate erhalten, wenn man den Streifen auf der Oberfläche einer tieferen Flüssigkeitsschicht erregt; wendet man aber das streifende Licht oder statt dessen eine sehr flache Schicht auf einem Grunde von schwarzem Sammt an, so erhält man durchaus richtige Resultate, selbst wenn das Prisma ziemlich weit entfernt wird. Für die Ausführung dieses Versuches benutzte ich neben der Lommel'schen Angabe, in der Absicht noch stärkere Streifen zu erzielen als diese letztere gibt, folgende Anordnung (Taf. IV Fig. 4): Das Sonnenlicht fiel auf einen verticalen Spalt von 0,5 mm Breite, welcher sich ungefähr 500 mm vor einer Projicirlinse von 260 mm Focalweite befand. Dicht hinter der letzteren waren zwei Flintglasprismen mit verticaler brechender Kante befestigt. So erschien auf der 550 mm von den Prismen entfernten Vorderwand eines hölzernen Kastens, welche mit verticalem, 1 mm breitem Spalte versehen war, ein scharfes Spectrum, dessen Länge von a bis H_2 reichlich 200 mm betrug. Ein Bild des zweiten Spaltes, welcher ungefähr immer nur 0,75 Grade (Bunsen) von dem Spectrum abblendete, wurde durch eine 600 mm von ihm entfernte zweite Linse von 200 mm Brennweite auf einen 300 mm hinter der letzteren im Inneren des Kastens stehenden Schirm projicirt. Hierauf wurde der Schirm entfernt und an seine Stelle in horizontaler Lage, quer zur Richtung der Strahlen, ein cylindrisches, an beiden Enden verschlossenes Gefäß D von sehr dünnem weissem Glase gebracht, welches mit der fluorescirenden Flüssigkeit vollständig gefüllt war. Ein solches, überall käufliches Gefäß ist viel mehr für den vorliegenden Fall zu empfehlen, als eine Glasflasche. Das Bild des zweiten Spaltes fiel nun sehr scharf und streifend auf die Glaswand, und ich erhielt einen sehr lichtstarken, etwa 0,5 mm breiten, hori-

zontalen, fluorescirenden Streifen, welcher nur von der Oberfläche ausstrahlte, also nicht durch die Absorption der Flüssigkeit modifirt sein konnte. Dicht über demselben befand sich ein System von zwei Prismen, die in passender Stellung zwischen zwei Brettchen festgeschraubt waren; das Spectrum musste also etwas von der Seite her beobachtet werden. Es zeigt sich dann in allen Fällen viel augenfälliger, als bei der spectroscopischen Beobachtung, die Richtigkeit der Lommel'schen Angaben, am besten, wenn man das erregende Licht nur zum einen Theile auf die Glaswand, zum anderen auf einen, auf derselben befestigten dünnen Papierstreif fallen lässt; man kann dann das erregende und das erregte Licht direct vergleichen. Wenn man die Prismen bis auf 150 mm von dem leuchtenden Streifen entfernt, so bleibt die Erscheinung völlig dieselbe; es liess sich wohl eine geringe Schwächung des ganzen Spectrums, aber kein Zurücktretten der brechbareren Grenze desselben erkennen.

Die einzige wirklich influirende Ursache früherer abweichender Beobachtungen ist also die partielle Absorption des Fluoreszenzlichtes durch das fluorescirende Medium selbst, dagegen der Einfluss der übrigen, in den Lommel'schen Arbeiten angeführten Fehlerquellen in der That ganz unmerklich.

§ 2. Die Versuche, aus denen Hr. Lommel seine neue Erklärung der Fluoreszenzerscheinungen herleitet, habe ich wiederholt und dabei noch Folgendes bemerkenswerth gefunden:

1) Versuche mit Natriumlicht. Schon oben ist erwähnt worden, dass bei der Methode, das erregende Licht streifend auf die Flasche mit der fluorescirenden Flüssigkeit zu projiciren, das zerstreute Licht störend wirkt; es gelingt niemals, diesen Einfluss ganz zu vermeiden, und es ist daher streng genommen diese Methode nur dann zu empfehlen, wenn der Einfluss des erregenden Lichtes eine bekannte Grösse ist, also nur bei den Versuchen mit homogenem Lichte. Mindestens gilt dies bei

der spectrokopischen Beobachtung, weniger bei der directen prismatischen. Denn wenn man lichtstarke Spectra hat, wie bei der letzteren, so sind solche Zerstreuungen allerdings kaum bemerkbar, weil sie vor dem viel grösseren Glanze des normalen Spectrums verschwinden; wenn man aber genöthigt ist, so schwache Lichterscheinungen, wie im vorliegenden Falle, im Spectroscop zu beobachten, so erscheinen die zerstreuten erregenden Strahlen dem an die Dunkelheit der Spectra sich ziemlich rasch gewöhnenden Auge als Theile des normalen Spectrums und veranlassen so leicht falsche Resultate. Wenn nun auch Hr. Lommel durch seine schönen Versuche die Wirkungslosigkeit der verschiedenen störenden Einflüsse auf das Fluorescenzlicht an sich erschöpfend nachgewiesen hat, so hat er doch nicht die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass ausser dem gelben Lichte, dessen Zerstreuung er ja selbst bemerkte, noch störendes erregendes Licht von anderer Brechbarkeit, nämlich von dem continuirlichen Theile des Natriumlichtes herrührend, an der Flaschenwand direct zerstreut werden und die Richtigkeit der Resultate beeinflussen kann.

Bei der Wiederholung der Versuche habe ich, ähnlich wie Hr. Hagenbach¹⁾, mittelst des Spectroskops keine ganz entscheidende Bestimmung ausführen können. Mit einem Spalte von höchstens 0,5 mm Breite (meiner Ansicht nach die höchste zulässige Breite) war das Spectrum deutlich, aber die Bestimmung der Grenzen nicht gut möglich; da noch dazu bei dem Magdalaroth die brechbarere Grenze ziemlich verschwommen ist, so ist es erklärlich, dass das Resultat kein zuverlässiges sein kann. Hr. Lommel hat seiner Angabe nach so starke Spectra erhalten, dass dieselben hinreichend genaue Messungen erlaubten; der Spalt war also wahrscheinlich weiter als thunlich geöffnet. Dann ist natürlich die Gefahr einer Einwirkung des zerstreuten Lichtes noch grösser.

1) Pogg. Ann. CXLVI. p. 79. 1872.

Einen viel besseren Erfolg gab die directe prismatische Beobachtung, welche mit der folgenden, schon oben beschriebenen Modification der Hagenbach'schen Methode an- gestellt wurde. Die Flüssigkeit befand sich in dem senkrecht gestellten Glasgefäss, auf dessen Wand ein kleiner senkrechter Streif von dünnem Papier befestigt war. Das erregende Licht wurde durch mehrere Sodaperlen in der Flamme eines dreifachen, sorgfältig vorher gereinigten Bunsen'schen Brenners erzeugt und fiel auf einen horizontalen Spalt von 1 mm Breite und 40 mm Länge. Durch eine achromatische Linse von 260 mm Brennweite wurde das Bild dieses Spaltes als ein starker, scharfer, horizontaler Lichtstreif halb auf die Glaswand, halb auf den Papierstreifen von der Seite her streifend projecirt. Zur Beobachtung benutzte ich ein System von zwei Flintglasprismen, welche in einer Entfernung von 40 mm von dem fluorescirenden Streifen mit horizontaler brechender Kante mittelst eines Halters so befestigt waren, dass man von oben her ein starkes, ziemlich ausgedehntes Spectrum des erregenden und des Fluorescenzlichtes sah. Die Grenzen des Spectrums waren in diesem Falle genau dieselben, auch wenn man, wie durch eine besondere Vorrichtung ermöglicht wurde, statt des Natriumlichtes Sonnenlicht auf den Spalt fallen liess; es enthielt einen deutlichen Streifen Grün auf der brechbareren Seite, deren Grenze über die Stelle der Natriumlinie hinausragte. Das Resultat dieses Versuches ist nicht anzufechten, wenn man auf die Controlversuche des Hrn. Lommel Rücksicht nimmt. Um indessen direct zu ermitteln, ob das Natriumlicht ausser diesen als wirkungslos erkannten, störenden Einflüssen nicht vielleicht noch andere involvirt, stellte ich noch einen Controlversuch an. Ich liess dieselbe Natriumflamme auf die Lösung des Eosins, sowie des Fluoresceins einwirken, also auf solche Substanzen, deren Empfindlichkeit nur höchstens der des Magdalaroths gleichkommt und deren Fluorescenz durch homogenes gelbes Licht nicht erregt werden darf; denn das Eosin beginnt

im Spectrum erst bei 51, das Fluorescein erst bei 62 zu fluoresciren. Beide Lösungen fluorescirten trotzdem im Lichte der Natriumflamme und zwar so stark, dass man das Spectrum ihres Lichtes im Spectroskop deutlich erkennen konnte. Trotz der nochmaligen Reinigung des Brenners und der Platinösen blieb das Resultat dasselbe. Im Spectrum des erregenden Lichtes war der continuirliche Theil fast gar nicht zu bemerken, konnte also unmöglich der Grund dieser Erscheinung sein; ebenso wenig kann das Licht des Kohlenstoffspectrums sie hervorrufen, denn die Fluorescenz verschwand, wenn die Perlen aus der Flamme genommen wurden. Es bliebe also höchstens noch die Annahme übrig, dass das Natriumlicht ultraviolette erregende Strahlen enthielte; ich habe bisher keine Gelegenheit gehabt, die darüber entscheidenden, jedenfalls ziemlich schwierigen Versuche anzustellen, weil mir ein Quarzapparat fehlt. Obgleich ich nun infolge der sonstigen Versuche überzeugt bin, dass das durch die Natriumflamme hervorgerufene Fluorescenzspectrum des Magdalaroths wirklich fast ausschliesslich von dem homogenen gelben Lichte erregt ist, so wird doch die Beweiskraft dieses Versuches durch das von mir beobachtete seltsame Verhalten der Natriumflamme illusorisch, weil die letztere doch auf das Magdalaroth mindestens ebenso stark wirken muss, wie auf die nicht empfindlicheren Lösungen des Eosins und Fluoresceins. Demnach müssen die Versuche mit Natriumlicht als nicht beweisend für den vorliegenden Fall bezeichnet werden.

2) Versuche mit durch Kupfergläser strahlendem Sonnenlichte. Da die mit Kupferoxydul gefärbten Ueberfanggläser gefärbte Schichten von sehr verschiedener Dicke und verschiedenem Gehalte und somit auch verschiedenen starke Absorption besitzen, so konnten verschiedene Beobachter bei derselben Gläseranzahl Fluorescenzspectra von sehr verschiedener Intensität beobachten. Abgesehen hiervon habe ich mit den Ueberfanggläsern dieselben Resultate erhalten, wie Hr. Lommel. Dieselben können

als genügend beweiskräftig gelten, wenn man Schichten von mehreren Gläsern anwendet; bei einem aber, zuweilen sogar bei zweien, habe ich im ultravioletten Theile des Spectrums noch durchgegangenes Licht bemerkt, sodass in diesem Falle der Versuch auch nicht ganz rein wäre.

3. Versuche mit homogenem Spectrallicht.

Hr. Lommel hat für diese Versuche, die meines Erachtens die am meisten entscheidenden sind, zwei verschiedene Methoden angewendet. Die eine ist mit unwesentlichen Aenderungen die schon öfter beschriebene Hagenbach'sche, bei welcher vermitteltst Spalt, Linse und Prismen ein reines Spectrum entworfen und ein durch einen zweiten Spalt abgegrenzter Theil desselben durch eine zweite Linse auf die senkrecht stehende Flasche mit der fluorescirenden Flüssigkeit streifend projecirt wird. Bei der anderen Methode, die ich zum Unterschiede von der ersteren die Lommel'sche nennen möchte, ist zwar die Anordnung des Versuchs dieselbe; man projecirt aber nicht einen Theil des reinen Spectrums auf die Flasche, sondern durch Näherrücken der zweiten Linse an den zweiten Spalt das Bild des zerstreuenenden Prismas selbst. Man erhält daher auf der fluorescirenden Flüssigkeit kein Bild des zweiten Spaltes, sondern dasjenige sämmtlicher im Prisma sich sammelnder Strahlen, aus denen erst durch den zweiten Spalt bestimmte abgegrenzt werden, um als homogenes erregendes Licht zu dienen. Die zuerst erwähnte Methode ist vollkommen rein, die andere dagegen nicht. Sie erfordert vielmehr, wie auch Hr. Lommel selbst angibt, mancherlei Schutzvorrichtungen gegen diffuses weisses und unregelmässig reflectirtes Licht; ich kann mir daher ihre Anwendung seinerseits nur mit Rücksicht auf den allerdings wichtigen Umstand erklären, dass man vermitteltst derselben stärkere fluorescirende Streifen erzielt, als mittelst der Hagenbach'schen Methode. Die relative Lichtschwäche der Streifen bei der letzteren rührt aber daher, dass das erregende Licht, welches als schmaler senkrechter Streif auf die Wand der ebenfalls senkrecht stehenden

Flasche streifend fällt, sich trotz seiner geringen Breite eben durch das Tangiren über eine grössere Fläche vertheilen muss und dadurch an Intensität verliert. Es kommt daher nur darauf an, die Vertheilung in die Breite zu vermeiden, und dies geschieht vollkommen, wenn man die oben von mir beschriebene Modification der Hagenbach'schen Methode (mit senkrechtem Spalt und horizontalem Glaszylinder) anwendet, ohnedass dabei die Reinheit des Versuches geopfert wird. In diesem Falle fällt der fluorescirende Streif noch stärker aus, als bei der Lommel'schen Methode. Wenn man also die Hagenbach'sche Methode in der angegebenen Weise modificirt, so fällt der Vorwurf der zu grossen Lichtschwäche fort, und sie ist in dieser Gestalt ihrer grösseren Reinheit wegen der Lommel'schen vorzuziehen; jedenfalls eignet sie sich mehr als andere Methoden dazu, recht augenfällig durch den Versuch die Wirkung homogener Lichtstrahlen auf fluorescirende Körper zu demonstrieren. Wenn man den fluorescirenden Streif mittelst des Prismas direct beobachtet, so genügt die oben beschriebene Anordnung des Versuches, bei welcher der Streif horizontal auf dem horizontalen Cylinder erscheint. Will man spectroscopisch beobachten, so wirft man, um das Spectroskop nicht umlegen zu müssen, das erregende Licht mittelst eines unter 45° geneigten Planspiegels vertical nach unten, sodass es auf dem streifend getroffenen horizontalen Cylinder einen verticalen scharfen Streif hervorruft; dieser kann dann sehr bequem spectroscopisch analysirt werden. Die oben erwähnte Fig. 4 Taf. IV, in welcher noch *C* den Planspiegel und *s* die senkrechte Projection des fluorescirenden Streifens bezeichnet, zeigt die Anordnung des Versuches genauer.

Vermittelst dieser Methode, die sich besonders eignet, um sehr starke Fluorescenzstreifen zu erhalten, habe ich für die von mir neuerdings untersuchten Substanzen (Magdalaroth, Diazorasorufin, Fluorescein, Purpurin und Safflorcarmin) dieselben Resultate erhalten, wie Hr. Lommel.

§ 3. Das hauptsächlichste Resultat der von mir vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit über Fluorescenz war die Entdeckung einer neuen Beziehung zwischen dem Fluorescenz- und dem Absorptionsspectrum der einfach fluorescirenden Körper, nach dem „bei allen einfach fluorescirenden Substanzen das Absorptionsmaximum an derselben Stelle des Spectrums, wie die brechbarere Grenze des Fluorescenzspectrum“ liegt. Ich bewies an einer Reihe von Beispielen direct die Richtigkeit dieses Gesetzes und zeigte auf indirectem Wege, dass dasselbe bei anderen ebenfalls zutrifft. Seither habe ich Gelegenheit gehabt, mehrere neue Beispiele für die allgemeine Gültigkeit des Gesetzes zu sammeln. Besonders wichtig war es, dieselbe für verschiedene Lösungen ein und desselben fluorescirenden Körpers festzustellen, wie ich es z. B. früher bei den Purpurinlösungen und den Kienrussauszügen gethan. Es ist mir denn auch gelungen, drei solcher merkwürdiger Fälle dem bisherigen Material beizufügen. Die Beobachtungen geschahen hierbei mittelst eines Spectroskops, welches, mit zwei oder drei Flintglasprismen armirt, eine Apertur von 4° bis 20° hatte und daher im Nothfalle die genaue Bestimmung von $0,2$ Graden (Bunsen) noch gestattete. Der Spalt wurde niemals weiter als $0,5$ mm geöffnet. Die Grenzen der Fluorescenzspectra wurden nach der oben beschriebenen Methode durch Anwendung eines Mikrometers bestimmt. Ich ziehe ein solches einer photographirten Scala vor, weil ich mit der letzteren bei der so häufigen Verschwommenheit der brechbareren Grenze des Spectrums nur selten eine zuverlässige Bestimmung habe ausführen können; bei schwachen Spectren halte ich sie sogar für ganz unzulässig. Dagegen habe ich sehr sichere Resultate auf folgende neue Art erzielt: der senkrechte Faden des Visirkreuzes wird stärker als gewöhnlich (sechsbis zehnfach) genommen und bei der Beobachtung das Ocularrohr des Spectroskops so lange aus dem helleren Theile des zu messenden Spectrums gegen die zu bestimmende Grenze verschoben, bis der starke Faden eben im

Dunkel zu verschwinden beginnt. Man trifft diesen Punkt bei einiger Uebung recht genau und wird auf diese Weise unter zehn Bestimmungen höchstens eine Abweichung von 4 Scalentheilen haben, also höchstens einen Fehler von 0,2 Scalentheilen begehen; dagegen unterliegt die Bestimmung mittelst der Scala viel grösseren Fehlern, die sich bis zu 3 oder 4 Scalentheilen steigern können.

In den folgenden Resultaten sind die für unser Gesetz bestimmenden Zahlen hervorgehoben.

Sulfochloranthracensäure. Die bei sehr starker Verdünnung mit Wasser auftretende schöne und intensive Fluorescenz dieser Verbindung ist schon von Hrn. Lommel beschrieben worden. Das Absorptionsspectrum zeigt kein bestimmbares Maximum; man muss dasselbe durch Vergleichung mit dem fluorescirenden Spectrum finden, welches ein breites Maximum zeigt. Seine hellste Stelle liegt ungefähr bei **153**. Das Fluorescenzspectrum geht von 35 bis **150**.

Aetherischer Kienrussauszug. Ich habe diese Lösung, weil mir ihr Verhalten gegenüber den früher beschriebenen Auszügen mit Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff wichtig war, oft und mit möglichster Sorgfalt untersucht. Danach fand ich unter den fünf von Hagenbach beschriebenen Absorptionsstreifen den vierten (Maximum bei 123) noch etwas stärker als den dritten (Maximum bei 102), sodass das Absorptionsmaximum bei **123** liegt. Das Fluorescenzspectrum erstreckt sich von 34 bis **123**.

Alkoholische Eosinlösung. Nach den Angaben von Lommel¹⁾ zeigt die alkoholische Lösung des Eosins dieselben Erscheinungen, wie die wässrige. Nach meinen Beobachtungen ist dies nicht richtig. Zunächst fällt sofort die viel intensivere Fluorescenz der alkoholischen Lösung auf, deren Färbung erbsengrün erscheint, wäh-

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 514. 1876.

rend die wässrige Lösung mehr olivengrün fluorescirt. Ausserdem sind die beiden Absorptionsstreifen, sowie die brechbarere Grenze des Fluorescenzspectrum der wässrigen Lösung um nicht weniger als fünf Scalentheile nach dem violetten Ende verschoben. Bei der alkoholischen Eosinlösung liegt das Maximum des stärkeren Streifens bei 71 (*E*), das des schwächeren bei 90 (*F*). Das Fluorescenzspectrum beginnt schwach bei 28, hat sein Maximum bei 60 und erstreckt sich bis 71 (*E*).

Wässrige Eosinlösung. Das Maximum des stärkeren Streifens liegt bei 76 (*b*), das des schwächeren bei 94,5 (jenseits *F*). Das Fluorescenzspectrum reicht von 28 bis 76. Hr. Lommel hat demnach die Angaben für die wässrige Lösung irrthümlich auf beide Lösungen bezogen.¹⁾

In der folgenden Tabelle sind diejenigen fluorescirenden Substanzen zusammengestellt, welche durch ihr Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln besonders deutlich den Zusammenhang zwischen dem Absorptionsmaximum und der brechbareren Grenze des Fluorescenzspectrum erkennen lassen.

	Absorptionsmaximum.	Grenzen des Fluorescenzspectrum.
Kienruss in Aether	123	36—123
Kienruss in Terpentinöl	119	34—120
Kienruss in Schwefelkohlenstoff .	112	32—113
Purpurin in Aether	73	30—73
Purpurin in Alaunlösung	65	25—65
Eosin in Wasser	76	30—76
Eosin in Alkohol	71	28—71

Die theoretische Erklärung unseres Gesetzes, auf die ich in meiner früheren Arbeit nicht eingegangen war, er-

1) Eine Erweiterung dieser Resultate durch Untersuchung der Homologen des Magdalaroths aus der Benzol- und Toluolreihe hoffe ich demnächst mittheilen zu können.

gibt sich nach der von Hrn. Lommel auf Grund seiner neueren Arbeiten aufgestellten Theorie der Fluorescenz¹⁾ nunmehr sehr leicht. Sie erfordert indessen eine kleine Aenderung in einem der dort vorkommenden Ausdrücke. Hr. Lommel zeigt nämlich bei der Betrachtung seiner „Körper zweiter Classe“, dass das Integral:

$$\frac{k}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos((q - r_2 + z)t - \alpha + \psi)}{k^2 + z^2} dz$$

eigentlich für die Grenzen $-\infty$ bis $+\infty$ zu bilden ist, dass aber für grosse Werthe von z die Elemente des Integrals schon unmerklich klein werden, sowie z den Werth r_2 erreicht. Hieraus folgert er dann, dass bei den Körpern zweiter Classe immer für die Praxis $z < r_2$, also die Schwingungszahl $q - r_2 + z < q$ sein muss.

Eine ähnliche Beschränkung muss meiner Ansicht nach bei dem Integral gemacht werden, welches die Fluorescenzwirkung der Körper erster Classe ausdrückt. Wie aus dem Integral:

$$\frac{k}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin((r + z)t + \psi)}{k^2 + z^2} dz$$

sich ergibt, wird die untere Grenze des Fluorescenzspectrums stets tief im Roth liegen und allmählichen Uebergang zur Dunkelheit zeigen. Für die obere Grenze glaube ich aber, dass man an dem natürlichen Grundsatz festhalten muss, dass ein Körper, welcher unter dem Einfluss von Widerständen schwingt, niemals schnellere Schwingungen ausführen kann, als wenn er ohne den Einfluss von Widerständen schwingt, dass also seine Schwingungszahl höchstens ebenso gross sein kann, wie die eigenthümliche Schwingungszahl des Atomes (in der Rechnung p). Demnach wäre für die Praxis nicht $+\infty$ als obere Grenze des Integrals anzunehmen, sondern $(p - r)$ oder, wie aus

1) Wied. Ann. III. p. 251. 1878.

den Lommel'schen Gleichungen (5) folgt, $(-r + \sqrt{r^2 + k^2})$. Hiernach muss also die brechbarere Grenze des Fluoreszenzspektrums an der Stelle des Spectrums liegen, welche der dem fluorescirenden Körper eigenthümlichen Schwingungsdauer p entspricht. Da diese aber bekanntlich, wie aus der dritten der Gleichungen (5) folgt, dem absoluten Maximum der Absorption entspricht, so ergibt sich hieraus der theoretische Beweis des experimentell festgestellten Gesetzes, dass die brechbarere Grenze des Fluoreszenzspektrums einer Substanz mit dem Absorptionsmaximum derselben zusammenfällt. Für die Körper zweiter Classe ist das Resultat dasselbe, nur dass die brechbarere Grenze hier nicht constant ist, sondern unterhalb des Werthes q (erregendes Licht) liegen muss, je nachdem die Schwingungszahl des erregenden Lichtes sich ändert; sie darf aber auch die Stelle der grössten Absorption nicht überschreiten.

§ 4. Ich habe früher an einzelnen Beispielen zu zeigen gesucht, dass auch die Körper mit Doppelfluorescenz sich dem für die einfach fluorescirenden Substanzen nachgewiesenen Gesetze unterordnen. Vielfache seitherige Versuche und Vergleichen haben mir gezeigt, dass das angeführte Gesetz auch für alle Doppelfluorescenz zeigenden Substanzen gilt, sodass es jetzt ganz allgemein lautet:

Bei allen fluorescirenden Körpern fällt die brechbarere Grenze des derivirten Spectrums mit der Stelle der stärksten Absorption im Absorptionsspectrum oder, wo diese nicht deutlich erkennbar ist, mit der Stelle der stärksten Fluorescenz im fluorescirenden Spectrum zusammen.

In der folgenden Tabelle sind die von mir untersuchten Körper mit Doppelfluorescenz zusammengestellt. Die coincidirenden Zahlen sind hervorgehoben, die vorkommenden Fragezeichen bedeuten Absorption des violetten Endes im Spectrum.

	Maxima		Theile des Fluorescenz- spectrums.
	im Absorp- tionspectrum.	im fluoresc. Spectrum.	
Orseille	54; 83.	—	34—54; 66— 83.
Polysander	—	60; 92; 112.	28—60; 62— 94.
Lakmus	52; 78.	—	30—52; 60— 78.
Fluoranilin	63; 75; ?	63; 75; 109.	32—64; 70—109.
Gemisch von Eosin und Magdalaroth	54; 70;	—	34—54; 57— 69.
Brasilein	66; ?	66; 79; 160.	29—65; 70— 80.
Chlorophyll	32; 44; 56; 67; ?	32; 44; 56; 67; 104; 163.	26—32; 33—104.

Diese Tabelle zeigt die Uebereinstimmung deutlich sie enthält aber bis auf das Chlorophyll nichts von den Beobachtungen früherer Physiker Abweichendes. Zu der Ansicht, dass bei dem Chlorophyll wirklich Doppelfluorescenz vorliegt, bin ich erst nach längeren und oft wiederholten Versuchen und Vergleichen gelangt und glaube dieselbe aus den folgenden Gründen vertreten zu können:

Dass das Fluorescenzspectrum des Blattgrüns aus zwei wesentlich durch Farbe und Intensität verschiedenen Theilen besteht, hat Hagenbach in seinen Arbeiten bereits mehrfach erwähnt. Der bei weitem stärkere rothe Theil reicht von 26—38 und besteht wiederum aus zwei sehr verschiedenen Theilen, einem besonders starken von 26—32, und einem viel matteren von 33—38 reichenden, welche beide durch ein wenig bemerkbares schmales Minimum getrennt werden. Der viel schwächere, im wesentlichen grüne Theil reicht von 45—104; er zeigt drei sehr schwach angedeutete dunklere Stellen und lässt sich deutlich nur unter besonders günstigen Beleuchtungsverhältnissen beobachten. Hagenbach und andere Forscher haben nun die rothe von der grünen Fluorescenz trennen zu müssen geglaubt, jedenfalls mit Rücksicht darauf, dass die rothe bei jedem erregenden homogenen Lichte gleich zu bleiben scheint, während die grüne im fluorescirenden Spectrum erst kurz vor *D* beginnt und auch nicht so weit deutlich bemerkbar

bleibt, wie die erstere. Es lässt sich aber leicht zeigen, dass die beiden Theile der Fluorescenz nach ihren sonstigen Eigenschaften gar nicht so zusammengehörig sind, wie es von vorn herein den Anschein hat.

Zunächst findet man nämlich bei denjenigen fluorescirenden Substanzen, welche nur nebenbei Spuren von Blattgrün enthalten, wie bei der Orseille, dem Polysanderholzauszug und anderen vegetabilischen Stoffen im Fluorescenzspectrum stets nur rothes Licht von 26—32; dagegen fehlt der schwächere rothe Theil (33—38) und die grüne Fluorescenz ganz. Bei dem modificirten Chlorophyll (kenntlich an dem Absorptionsstreifen V, welcher der frischen Lösung fehlt) erscheint der schwächere rothe Theil bedeutend weniger hell und auch kürzer gegen den stärkeren, welcher ebenso hell bleibt, wie in der frischen Lösung. Lässt man ferner das erregende Licht durch rothe Gläser gehen, so sind beide Theile natürlich geschwächt, der brechbarere aber wiederum viel mehr als der weniger brechbare. Ausserdem gehorcht nur die obere Grenze des stärkeren Theils (32) der, doch bei allen übrigen fluorescirenden Substanzen nachgewiesenen Uebereinstimmung mit dem Absorptionsmaximum, nicht aber die des schwächeren (38). Unerheblich gegenüber diesen Argumenten für den fehlenden Zusammenhang beider rothen Theile scheint mir der Umstand zu sein, dass Hagenbach gleiche Grenzen des Fluorescenzspectrum beobachtete, wenn er gleichzeitig übereinander rothes und blaues Licht zur Erregung anwendete. Der Fehler war hier der, dass wegen der Absorption der fluorescirenden Lösung selbst überhaupt nur der stärkere Theil zur Erscheinung gelangte, der schwächere dagegen absorbiert wurde. Es lag also die Vermuthung nahe, dass der stärkere rothe Streif, welcher in allen erwähnten Fällen als der bevorzugte erscheint, als der am wenigsten brechbare erste Theil des Fluorescenzspectrum zu betrachten sei; da ferner für die obere Grenze des schwächeren rothen Theils (38) sich kein entsprechendes Absorptionsmaximum zeigte,

während ein solches dagegen für die obere Grenze des grünen Theils (104) in dem zweitstärksten Absorptionsstreifen VI (Minimum 104) des Blattgrüns sich deutlich vorfand, so hatte ich keinen Grund, den schwächeren rothen Theil und die grüne Fluorescenz noch von einander zu trennen, sondern es erschien natürlich, beide vereint als zweiten Theil des Fluorescenzspectrums anzusehen. Um womöglich directe Beweise für meine Ansicht zu erhalten, bereitete ich mir nach Hagenbach's Angaben aus Blättern, welche kurze Zeit (24—36 Stunden) in Wasser gelegen haben, eine Blattgrünlösung, bei welcher die grüne Fluorescenz möglichst stark auftritt. Diese Lösung wurde in einer höchstens 1 mm tiefen Schicht in ein flaches, viereckiges Glasgefäß gebracht, dessen Boden mit schwarzem, vorher einige Zeit in Aether aufbewahrtem Sammet glatt bedeckt war. Hierauf wurde ein lineares Spectrum, durch zwei Flintglasprismen erzeugt, scharf auf die Oberfläche projicirt und der hell leuchtende rothe Streif durch ein System von zwei Prismen, deren brechende Kante ihm parallel lief, direct analysirt. Der Versuch muss sehr sorgfältig angestellt werden, wenn er gelingen soll, bei der starken Beweglichkeit des Aethers auch die geringste Erschütterung vermieden werden, weil die Beobachtung bei der schnellen Verdunstung der dünnen Schicht sehr rasch erfolgen muss, und weil das intensivste Sonnenlicht dazu gehört. Die resultirende Erscheinung ist in Taf. IV Fig. 5 dargestellt, in welcher allerdings der grüne (brechbarere) Theil noch immer etwas zu stark gerathen ist. Die senkrechten Minima desselben Theils waren dem schon vorher an die Dunkelheit gewöhnten Auge deutlich wahrnehmbar, von horizontalen (fluorescirenden) habe ich nichts Zuverlässiges bemerkt. Ganz deutlich liess sich aber erkennen, dass der starke Streif schon durch erregendes Licht aus der Gegend zwischen *C* und *D* (etwa 45) vollkommen hervorgerufen wurde; Spuren von ihm waren schon bei etwa 40 (im erregenden Lichte) zu bemerken, sodass er von *D* nach *C* hin allmählich in dem stärkeren Streif zu verschwinden

schien. Nach diesem Resultat lässt sich kaum mehr bezweifeln, dass:

1) das Fluorescenzlicht des Blattgrüns nicht einfach ist, sondern aus zwei Theilen besteht, deren erster hellerer sich von 26—32, deren zweiter schwächerer sich von 33—104 erstreckt;

2) dass der erste Theil gleichmässig hell, der zweite dagegen von vier Minimis der Helligkeit unterbrochen ist, welche, nach ihrer Dunkelheit geordnet, ungefähr bei 40, 84, 56 und 66 liegen;

3) dass die obere Grenze des ersten Theils (32) mit der dunkelsten Stelle des ersten Absorptionsstreifens (I), dass die obere Grenze des zweiten Theils (104) mit dem Maximum des letzten Absorptionsstreifens (VI resp. VII) zusammenfällt, dass also das Blattgrün sich unserem Gesetze ebenso unterordnet, wie die übrigen fluorescirenden Körper.

Berlin, im October 1878.

V. Ueber die Absorption des Lichtes durch Flüssigkeiten; von J. L. Schön in Stettin.

Im Folgenden sind die Scalenangaben so zu verstehen, dass die rothe Lithiumlinie auf 80,8, die Natriumlinie auf 100, die Thalliumlinie auf 118,4 fällt. — Bei Anwendung einer Röhre von 1,8 m Länge gibt Methylalkohol 2 Absorptionsstreifen; $\text{CH}_3\text{O}\alpha$ fällt auf 89,7; $\text{CH}_3\text{O}\beta$ auf 87,3. Aethylalkohol hat, wie ich schon früher mittheilte, 3 Streifen:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\alpha$ fällt auf 89,7	} β und γ erst bei 3,7 m wahrnehmbar.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\beta$ „ „ 85,3	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\gamma$ „ „ 110,2	

Amylalkohol, der in dünner Schicht vollkommen farblos war, erscheint in einer Röhre von 1,6 m grünlich gelb.

Das Spectroskop zeigt im Roth einen starken Absorptionsstreifen $C_6H_{12}O\alpha$ auf 88,9. Bei einer Länge der vom Lichte durchstrahlten Amylalkoholsäule von 3,4 m sieht man ohne Mühe einen zweiten Streifen β auf 83,5. Dann vermuthe ich noch einen Streifen γ im Grün, der etwa auf 109 fällt. Bei Anwendung einer so langen Säule macht sich allgemeine Absorption des Violett und Blau bemerkbar.

Wenn wir die drei untersuchten Alkohole miteinander vergleichen, so ist eine gewisse Familienähnlichkeit auch in spectroskopischer Hinsicht unverkennbar. Die drei Streifen α und die drei Streifen β haben fast übereinstimmende Lage mit sehr geringer Verschiebung nach dem rothen Ende hin; bei den drei Streifen β ist diese Verschiebung merklicher: 87,3; 85,3; 83,5; und ich wage zu behaupten, dass Propyl- und Butylalkohol bei der Untersuchung Absorptionsstreifen zeigen würden, deren Lage zwischen den entsprechenden Streifen des Aethyl- und Amylalkohols sein wird. Wegen dieser Verschiebung der Streifen nach Roth hin möchte ich an den Umstand erinnern, dass die Brechungsexponenten und die Moleculargewichte in der Reihe der Alkohole wachsen.

Concentrirte Essigsäure lässt keine allgemeine Absorption erkennen, gibt aber zwei sehr schwache Streifen α auf 93,6 und β auf 90,4.

Sehr gesättigte Ammoniaklösung gab schon in einer Röhre von 460 mm Länge einen scharfen schwarzen Streifen α . Wenn Tageslicht durch eine mit Ammoniak gefüllte Röhre von 1,6 m gegangen ist, so erscheint es dem blossen Auge bläulich grün. Im Sonnenlichte erkennt man dann drei Absorptionsstreifen. $NH_3\alpha$ ist breit und ganz schwarz und liegt dicht neben der Fraunhofer'schen Linie C etwas nach dem violetten Ende des Spectrums hin, da, wo die erste atmosphärische Gruppe zwischen C und D liegt. $NH_3\beta$ liegt auf der Brewster'schen atmosphärischen Gruppe C_6 (Theilstrich 89,7), und $NH_3\gamma$ liegt im Grün zwischen D und E etwa in der Mitte. Um zu

erfahren, ob diese dunkeln Absorptionsstreifen mit den hellen Linien des Emissionsspectrums des Ammoniakdampfes übereinstimmen, stellte ich Vergleichen an mit dem Spectrum einer Wasserstofflampe, in der Ammoniakdämpfe glühten, fand aber keine Uebereinstimmung, die auch kaum zu erwarten war, da ja verschiedene Temperaturen und verschiedene Aggregatzustände in Betracht kommen.

Sehr gesättigte Chlorwasserstofflösung in einer Röhre von 1,8 m Länge zeigt das violette Ende des Spectrums absorbirt, und das durchgelassene Licht sieht röthlich gelb aus. Das aus den beiden letzten Verbindungen bestehende Salz Chlorammonium in Wasser gelöst, zeigt nichts als die Absorptionsstreifen des Wassers. Dasselbe gilt vom kohlensauren Ammoniak. Hieraus ergibt sich also, dass die Salze des Ammoniak nicht die Absorptionsstreifen der Base haben. Sehr concentrirte Kalilauge in einer Röhre von 1,6 m lässt die Flamme gelb erscheinen und zeigt Absorption des violetten Endes des Spectrums. Absorptionsstreifen sind nicht vorhanden, ausser dem Streifen α des Wassers, wobei allerdings zu beachten ist, dass K_2O ja nahezu dieselbe elective Absorption zeigen könnte, wie H_2O . Sehr concentrirte Chlorkaliumlösung in einer Röhre von 1,9 m liess für das blosse Auge gelbliches Licht durch und zeigte ausser der Absorption des Violett und eines grossen Theils des Blau nur die Wasserstreifen α und β .

Acidum carbolicum albißimum, vollkommen weisse Krystalle, wurde in möglichst wenig Wasser gelöst. Das Licht der Flamme erschien durch eine Schicht von 1,9 m Länge dem blossen Auge schön braunroth wie brauner Zirkon. Das Spectroskop zeigte Violett, Blau und einen Theil des Grün absorbirt. Im äussersten Roth erschien ein sehr starker Absorptionsstreifen auf 74,4, d. h. zwischen den Fraunhofer'schen Linien a und B , wenn B auf 77,8 fällt. Von gefärbten Verbindungen wüsste ich keine, die so weit nach dem rothen Ende hin elective Absorption

zeigt, und die von mir bis jetzt untersuchten farblosen Verbindungen liessen solche erst zwischen der Lithium- und Natriumlinie sehen. Die ausserdem auftretenden, sehr schwachen Streifen möchten wohl dem Lösungswasser zuzuschreiben sein.

**VI. Ueber künstlichen Dichroismus;
von M. v. Seherr Thoss.**

Die Erscheinung, welche man Dichroismus, Pleochroismus oder Polychroismus genannt hat, ist ursprünglich nur an Krystallen und zwar ausschliesslich an solchen, welche nicht dem regulären System angehören, beobachtet worden. So wenig man nun auch über die inneren Vorgänge, welche dieser Erscheinung zu Grunde liegen, wusste, so glaubte man doch aus obiger Thatsache schon das Eine mit Sicherheit entnehmen zu können, dass Doppelbrechung eine wesentliche Vorbedingung für das Auftreten des Dichroismus sei, und versuchte daher diesen künstlich zu erzeugen, indem man auf bekannte Weise einen isotropen Körper in den anisotropen Zustand überführte.

Man ist aber auch noch auf einem anderen Wege zur künstlichen Nachbildung des Dichroismus gelangt. Gestützt auf die Beobachtung, dass nur solche doppeltbrechende Krystalle deutlichen Dichroismus zeigen, welche gefärbt erscheinen, hat man in der Färbung eines Krystalls eine zweite nothwendige Vorbedingung für das Auftreten des Dichroismus vermuthet, und daher versucht, an sich farblosen Krystallen, ohne nachweisbaren Dichroismus, diese letztere Eigenschaft dadurch aufzunöthigen, dass man der Substanz, welche man krystallisiren liess, einen Farbstoff beimgte. Sind diese Voraussetzungen richtig, dass es im wesentlichen zwei Factoren sind, welche in den Krystallen zur Erscheinung des Dichroismus zusammen-

wirken, nämlich Doppelbrechung und Farbe, so ergibt sich auf dreifache Weise die Möglichkeit, Dichroismus künstlich herzustellen:

- 1) man macht ein farbiges, isotropes Mittel doppelbrechend,
- 2) man färbt ein doppeltbrechendes Mittel,
- 3) man gibt einem farblosen, isotropen Mittel zugleich Farbe und Doppelbrechung.

Es sollen nun die nach diesen drei Richtungen angestellten Versuche in obiger Reihenfolge besprochen werden.

Die erste Mittheilung über künstlichen Dichroismus wurde von Brewster¹⁾ 1846 gemacht. Chrysamminsäures Kali, welches in einer bestimmten Richtung auf Glas aufpolirt wurde, zeigte neben einer sehr eclatanten metallischen Oberflächenfarbe im durchfallenden Licht zwei sehr verschiedene Farbtöne, je nachdem man Licht, welches in der Strichrichtung oder senkrecht zur Strichrichtung polarisirt war, hindurch gehen liess. Diese Versuche sind von Haidinger²⁾ bestätigt worden; seine Erklärung ist aber so wenig annehmbar, dass es nicht überflüssig erscheint, wenn ich auch meinerseits die bei Wiederholung dieser Versuche gemachten Erfahrungen mittheile. Zunächst gelingt der Versuch nicht mit allen Präparaten. Das von mir dargestellte Präparat erweist sich selbst unter dem Mikroskop als ein völlig amorphes Pulver von dunkelrother Farbe. Mein Verfahren, das Salz auf Glas aufzutragen, weicht etwas von dem von Brewster und Haidinger ab; es liefert indess vorzügliche Resultate. Man streicht zunächst das Präparat auf eine matte Glasfläche mit einem Messer auf. Zeigt es alsdann eine deutliche goldgelbe Oberflächenfarbe, wenn die Strich-

1) Rep. Brit. Assoc. 1846; Pogg. Ann. LXIX. p. 525. 1816; Phil. Mag. XXIX. p. 331; Moigno, Répert. d'optique moderne IV. p. 1558.

2) Wien. Ber. VIII. 1852. und XXXVI. p. 183. 1859.

richtung rechtwinklig zur Einfallsebene liegt, besonders bei kleinem Incidenzwinkel, so ist es brauchbar. Das Pulver wird nun auf glattem Schreibpapier oder auf Seide leicht zerrieben ausgebreitet und eine quadratische, nicht mattgeschliffene Platte von gutem, dünnem Spiegelglas, etwa von 25 mm Seite, unter mässigem Druck über dasselbe hingeführt, indem man die Glasplatte zur Einhaltung einer bestimmten Strichrichtung an einer Stahlschiene hin und her gleiten lässt. Das Pulver hängt sich auf diese Weise sehr fest selbst an eine spiegelnde Fläche an, und man erreicht eine ziemlich gleichmässige Vertheilung des Farbstoffs auf dem Glase.

Die auf diese Weise hergestellten Platten zeigen einen so ausgezeichneten Dichroismus, namentlich einen so auffallenden Farbencontrast, wie er an keinem Krystall schöner beobachtet wird. Wird die Strichrichtung in den Hauptschnitt des Dichroskops gebracht, so ist das ordinäre Bild prächtig orangegelb, das extraordinäre dunkelpurpurroth. Dasselbe Dunkelpurpur geben auch zwei Platten bei gekreuzten Strichrichtungen. Sie sind wie Turmalinplatten zu gebrauchen. Die der Turmalinaxe entsprechende Schwingungsebene, welche man zweckmässig die relative Schwingungsebene nennen könnte¹⁾, liegt bei den Chrysaminplatten senkrecht zum Strich. Diese Lage der Schwingungsrichtung wird auch dadurch bestätigt, dass man die Haidinger'schen Büschel in der Ebene des Strichs ziemlich deutlich wahrnehmen kann.

Haidinger hat angenommen, dass der auf diese Weise erzeugte Dichroismus dadurch entstehe, dass sich die Krystalllamellen des Salzes beim Aufstreichen in nahezu parallele Lage anordneten. Abgesehen davon, dass bei meinem Präparat Krystalllamellen überhaupt nicht vorhanden sind, so kann auch bei seinen Versuchen eine solche parallele Anordnung nicht wohl angenommen werden, denn

1) Unter der Annahme, dass die Schwingungen in einem durch Reflexion polarisirten Strahl senkrecht zur Reflexionsebene erfolgen.

entweder waren seine Krystalle ziemlich weich, und dann musste ihre ursprüngliche Krystallstructur durch das Aufpoliren zerstört werden, oder sie waren hart, und dann würde bei dem viel stärkeren Druck, den er bei seinem Verfahren anwendete, nur eine ganz regellose Zerstreuung der gleichwerthigen Krystallaxen haben erfolgen können. Ich vermurthe vielmehr, dass auch bei den Versuchen Haidinger's vielleicht gar nicht die Krystalllamellen, welche er unter dem Mikroskop beobachtete, sondern diesen beigemengte amorphe Theile den Dichroismus erzeugten. Ich bin in dieser Vermuthung dadurch bestärkt worden, dass mir zwei schön krystallisirte Präparate von chrysamminsaurem Kali, in der angegebenen Weise zur Erzeugung von künstlichem Dichroismus verwendet, absolut negative Resultate ergaben. Diese Präparate bestanden bei mässiger Vergrösserung betrachtet nicht aus Krystallschuppen, sondern aus langen, dunkelrothen Prismen, denen auch gelbe beigemengt waren. Die gelben Prismen gehörten offenbar nicht einer andern Verbindung an, sie lagen nur mit einer anderen Säulenfläche auf; umgewendet zeigten sie dieselbe rothe Farbe wie die andern. Die rothen Prismen erwiesen sich stark dichroitisch, ihre relative Schwingungsebene lag senkrecht zur Längenausdehnung derselben. Die gelben Prismen zeigten nur sehr geringe Helligkeitsdifferenzen, wenn ihre Schwingungsebenen nacheinander mit der Axe einer Turmalinplatte gekreuzt wurden. Im reflectirten Licht zeigten die Krystalle nicht eine goldgelbe, sondern eine stahlblaue Oberflächenfarbe.

Es unterliegt nicht dem geringsten Zweifel, dass der Dichroismus der auf obige Weise hergestellten Chrysamminplatten zu der erstgenannten Kategorie von künstlichem Dichroismus gehört, also der Farbstoff durch das Aufstreichen auf Glas Doppelbrechung erlangt hat. Bringt man nämlich eine solche Chrysamminplatte zwischen gekreuzte Nicols, so bleibt das Gesichtsfeld dunkel, wenn die Strichrichtung mit der Schwingungsebene eines Nicol zusammen-

fällt, während Aufhellung des Gesichtsfeldes eintritt, wenn die Strichrichtung im Winkel von 45° gegen die Schwingungsebenen der Polarisatoren liegt. Der Gangunterschied der beiden Strahlen erreicht in den Chrysamminplatten ungefähr eine Wellenlänge, und die Schwingungsebene grösster Elasticität fällt mit der Strichrichtung zusammen. Der Gangunterschied der beiden Strahlen scheint abzunehmen, wenn die Strichrichtung Umdrehungsaxe der zwischen gekreuzten Nicols geneigten Platte ist, sie wird dabei mehr gelb, wogegen der Gangunterschied zuzunehmen scheint, wenn die Richtung senkrecht zum Strich Umdrehungsaxe der geneigten Platte ist, indem sie dann mehr in Blauroth übergeht. Demnach wären die Platten positiv.

Hinsichtlich der Oberflächenfarben kann ich die Angaben Brewster's und Haidinger's bestätigen und bemerke nur noch, dass die Platten auch die Erscheinungen der elliptischen Polarisation sehr schön zeigen, welche freilich durch die doppelbrechenden Eigenschaften der Platten etwas beeinträchtigt werden.

Von anderen chrysamminsauren Salzen habe ich zur Herstellung solcher Platten nur chrysamminsaures Ammoniak mit Erfolg verwendet. Chrysamminsaures Manganoxydul und chrysamminsaures Lithion ergaben negative Resultate.

Noch besser als chrysamminsaures Kali eignet sich zu diesen Versuchen der im Handel in Form eines ziemlich dünnen Breies vorkommende Indigocarmin. Bringt man von demselben eine sehr kleine Quantität zwischen zwei gleich grosse quadratische Platten von dünnem Spiegelglase und bewegt die eine auf der andern so hin und her, dass die Seiten der Platten stets parallel bleiben, so wird der Farbstoff sehr gleichmässig zwischen den Glasplatten vertheilt und erlangt durch diese Ausbreitung in einer bestimmten Richtung schon vor dem Eintrocknen sehr starke Doppelbrechung und höchst auffallenden Dichroismus. Lässt man die Platten übereinander, so trocknet der Brei zu Streifen ein, die in der Strichrichtung liegen.

Um daher die Platte vor dem Verderben zu bewahren, ist es vortheilhafter, die eine Platte vorsichtig, aber ziemlich rasch von der andern abzuziehen, und zwar so, dass die Seiten sowohl als die Flächen der Platten genau parallel bleiben.

Man kann so Platten von jeder beliebigen Dicke der Farbschicht und von jeder Grösse herstellen. Sind die Glasplatten recht vollkommen eben, so erhält man Farbschichten, die nur wie ein Hauch auf der Platte erscheinen, aber gerade diese zeigen einen sehr auffallenden Dichroismus. Bringt man die Strichrichtung in den Hauptschnitt des Dichroskops, so ist das ordinäre Bild dunkelblau gefärbt, das extraordinäre fast farblos. Die Strichrichtung entspricht also der Turmalinaxe, d. h. sie ist die relative Schwingungsebene. Dem entsprechend sind auch die Haidinger'schen Büschel in der Ebene senkrecht zum Strich sichtbar. Zwischen zwei solchen Indigoplatten sieht man die Polarisationsbilder beliebiger Krystallplatten fast so gut wie in der Turmalinaxe. Die Doppelbrechung, welche der Farbstoff durch das Aufstreichen in der bestimmten Richtung erlangt hat, ist sehr bedeutend, denn nach den Newton'schen Farben zu schliessen, die beim Aufstreichen zwischen den Glasplatten sich zeigen, kann man die Dicke der Farbschicht auf einer der dünnen Platten auf zwei bis drei Zehntausendstel eines Millimeters schätzen. Da nun eine solche Platte einen Gangunterschied der beiden doppelt gebrochenen Strahlen von etwa $\frac{1}{10}$ Wellenlänge zeigt, so würde für die Dicke eines Millimeters der Farbschicht der Gangunterschied mehr als 300 λ betragen, was der Doppelbrechung des Kalkspaths ungefähr gleich kommen würde. Die Schwingungsebene grösster Elasticität der Platten liegt in der Strichrichtung.

Die Polarisationsfarbe, welche diese Indigoplatten, wenn die Farbschicht möglichst dünn aufgetragen wird, zwischen gekreuzten Polarisatoren im parallelen Lichte geben, ist sehr merkwürdig. Die Aufhellung des Gesichtsfeldes ist eine ganz gleichmässige, wenn die Strichrichtung

im Azimuth $\pm 45^\circ$ liegt, aber es tritt nicht das dem geringen Gangunterschiede von 0,12 entsprechende Blaugrau erster Ordnung auf, sondern ein sehr intensives Kupferroth, welches an die Oberflächenfarbe des Indigo erinnert. Man würde hieraus, wohl mit Recht auf einen hohen Brechungsexponenten des Indigo schliessen können, während Hr. van der Willigen denselben für die Linie *E* nur zu 1,555 angibt. Bei parallelen Polarisatoren erscheinen die Platten im Azimuth $\pm 45^\circ$ liegend, fast wie im gewöhnlichen Licht. Werden die Platten zwischen gekreuzten Polarisatoren um die Strichrichtung als Umdrehungsaxe geneigt, so nimmt ihr Gangunterschied zu, ist dagegen die Schwingungsebene kleinster Elasticität Umdrehungsaxe, so nimmt ihr Gangunterschied ab, und sie erweisen sich somit als negativ.

Diese Indigoplatten haben eine sehr deutlich hervortretende, und, wie Haidinger sie genannt hat, „fest polarisirte Oberflächenfarbe“ (orientirter Flächenschiller). Sie ist die längst bekannte, von Haidinger und andern beschriebene, kupferrothe Farbe, nur mit dem Unterschiede, dass sie sich bei obigen Platten, die sich infolge ihrer eigenthümlichen Herstellung ganz wie ein doppelbrechender Krystall verhalten, nur zeigt, wenn die Schwingungsebene der Platte eine bestimmte Lage gegen die Einfallsebene des Lichts hat. Schon für unpolarisirt einfallendes (d. h. erst an der Platte selbst polarisirtes) Licht ist bei den Indigoplatten ein sehr auffallender Unterschied bemerkbar, je nachdem die Strichrichtung, also die Schwingungsebene derselben, in der Einfallsebene oder rechtwinklig zu ihr liegt. Nur im ersteren Falle tritt die kupferrothe Oberflächenfarbe lebhaft hervor, während im zweiten Falle die Platten ganz ohne metallischen Glanz, fast schwarz erscheinen. Lässt man polarisirtes Licht einfallen, so tritt die Oberflächenfarbe nur hervor, wenn die Schwingungsebene des einfallenden Lichts und die Schwingungsebene der Platte rechtwinklig zueinander stehen, tritt aber gänzlich zurück, wenn beide in eine Ebene fallen. Die Platten

folgen somit dem auch für alle andern anisotropen Medien mit Oberflächenfarbe geltenden Gesetz von Haidinger¹⁾, wonach die Richtung der festen Oberflächenfarbenpolarisation genau mit der Polarisationsrichtung der am stärksten absorbirten Körperfarbe übereinstimmt.

Dass es nicht auf die Lage der Strichrichtung gegen die Einfallsebene ankommt, ersieht man recht deutlich daraus, dass bei den Indigoplatten die Strichrichtung in der Einfallsebene, bei den Chrysaminplatten dagegen dieselbe rechtwinklig zur Einfallsebene liegt, wenn der metallische Glanz der Oberflächenfarbe am lebhaftesten hervortritt. Dieselbe wechselt auch bei den Indigoplatten mit dem Einfallswinkel, aber nicht in so auffälliger Weise wie bei den Chrysaminplatten, und sie steht in engstem Zusammenhang mit der elliptischen Polarisation des von der Platte reflectirten Lichts, worauf weiter einzugehen, uns von unserm eigentlichen Thema zu weit abführen würde.

Mischt man dem Indigocarmin einen andern Farbstoff bei, etwa eine Auflösung von Curcuma oder Fuchsin, so erhält man grüne oder violette Platten, und im ersten Falle, bei dicken Schichten, ein blaues und ein grünes, bei dünneren, ein blaues und ein gelbes Bild, im zweiten Falle ein blaues und ein violettes, oder bei dünnen Schichten ein blaues und ein rothes Bild in der dichroskopischen Lupe. Indess hat der zugesetzte gelbe oder rothe Farbstoff an der dichroitischen Erscheinung selbst gar keinen Antheil. Von dem der Indigomasse zugesetzten Farbstoff ist in beiden Bildern des Dichroskops gleich viel enthalten, er tritt nur in dem Bilde, welches ohne ihn fast farblos erscheinen würde, deutlicher hervor, während er in dem an sich schon dunkel gefärbten Bilde der Wahrnehmung mehr oder weniger entgeht. Der Effect ist also nur derselbe, wie wenn vor die Indigoplatte noch ein gelbes oder rothes Glas gehalten würde. Dieser Fall ist darum er-

1) Wien. Ber. 1852. Bd. VIII.

wähnenswerth, weil möglicherweise bei natürlichen Kristallen ähnliche Verhältnisse vorkommen können.

In neuester Zeit habe ich in dem Alizarinbrei, wie er im Handel vorkommt, einen dritten Farbstoff kennen gelernt, der auf gleiche Weise behandelt auch dichroitische Platten gibt, welche aber den Chrysammin- und Indigoplatten nicht entfernt gleichkommen. Ihr optischer Charakter ist negativ. Die Schwingungsebene grösster Elasticität liegt auch bei ihnen in der Richtung des Strichs, und in dieser liegt auch die Schwingungsebene eines durch die Platte polarisirten Lichtstrahls. Daher erscheint im Dichroskop das ordinäre Bild dunkler, als das extraordinäre, wenn die Strichrichtung im Hauptschnitte des Kalkspaths liegt. Der Gangunterschied der beiden Strahlen ist noch etwas bedeutender, als bei den Indigoplatten, etwa gleich $\frac{1}{2}$ λ. Die Büschel liegen senkrecht zum Striche. Oberflächenfarben zeigen diese Platten nicht.

Alle andern mir bekannten und zugänglichen Farbstoffe, die ich in gleicher Weise untersuchte, wurden durch Aufstreichen nicht doppelbrechend und zeigten daher auch keinen Dichroismus.

Unter den Stoffen, die nicht eigentliche Farbstoffe sind, gibt es einige, die mehr oder weniger gefärbt erscheinen, an sich isotrop sind, jedoch durch Druck oder Zug leicht Doppelbrechung erlangen und alsdann die Eigenschaft haben, einen unpolarisirt eintretenden Strahl beim Durchgange in einen polarisirten zu verwandeln. Kautschuk und Guttapercha besitzen in besonders hohem Grade diese Eigenschaft, welche Hr. Kundt¹⁾ als temporären Dichroismus bezeichnet hat. Es ist nicht ganz zweifellos, ob man die polarisirende Wirkung von Kautschuk und Guttapercha wirklich als Dichroismus bezeichnen darf. Die Beobachtung der durch Zug aus diesen Stoffen hergestellten polarisirenden Platten ergibt nämlich, dass bei ihnen Beugung sehr stark im Spiele ist, und dass also

1) Pogg. Ann. CLI. p. 125. 1874.

wohl durch diese Beugung zum grössten Theile, wenn nicht ausschliesslich, das durch die Platten gehende Licht polarisirt wird. Es handelt sich hier nicht um gewöhnliche Beugung, die, wie von Hrn. Fizeau¹⁾ und namentlich von Hrn. Quincke²⁾ gezeigt worden ist, auch einen unpolarisirten Lichtstrahl in einen polarisirten verwandeln kann, sondern um eine ganz besondere Art der Beugung innerhalb eines doppelbrechenden Körpers, durch welche der eine von zwei doppelt gebrochenen Strahlen an Intensität geschwächt wird, und somit die Schwingungen des zweiten Strahls, die rechtwinkelig zu denen des ersten erfolgen, vorzugsweise zur Geltung kommen. Diese Art von Polarisation eines Lichtstrahls war schon früher bekannt, als die durch farbige, doppelbrechende Krystalle bewirkte, und wurde zuerst am Achat beobachtet, später insbesondere von Hrn. Reusch³⁾ auch als am Adular und andern Krystallen vorkommend, beschrieben. Indess können wir den eigentlichen Dichroismus infolge der sehr charakteristischen Unterschiede zwischen beiden Erscheinungen nicht als identisch mit diesen Phänomenen ansehen. Der erstere ist eine nothwendige Eigenschaft einzelner, in bestimmter Form krystallisirender Verbindungen, während Beugungspolarisation bei jedem doppelbrechenden Krystall sich zeigen kann, aber bei völlig homogener Ausbildung desselben niemals zeigt. Diese polarisirende Wirkung, selbst farbloser Krystalle bei gestörter Ausbildung ist für doppelbrechende Krystalle gewissermassen dasselbe, was die Lamellarpolarisation für die einfachbrechenden ist, welche letztere ebenso wenig eine nothwendige Eigenschaft irgend eines Krystalls ist. Diese Polarisation durch Beugung kommt bei dichroitischen Krystallen auch sehr häufig vor, und unterstützt den Dichroismus derselben, wenn sie in derselben Ebene polarisirend wirkt, oder hebt ihn ganz

1) *Compt. rend.* 267 — 278, 1221 — 1232; *Pogg. Ann.* CXVI. p. 478—492, 562—576. 1872.

2) Ueber die Beugung des Lichts, Würzburg 1873, Separatabdruck.

3) *Pogg. Ann.* CXVIII. p. 256. 1863.

oder theilweise auf, wenn die Schwingungsebenen der durch Dichroismus einerseits und durch Beugung andererseits polarisirten Strahlen rechtwinkelig zueinander stehen. So zeigt eine in meinem Besitze befindliche, 1 mm dicke dichroitische Platte von einem zur Serpentinegruppe gehörigen Mineral mit einem aus senkrechter Kalkspathplatte und einem Turmalin bestehenden Polariskop combinirt, in derselben Lage und bei genau senkrechtem Einfall des Lichts bald das helle, bald das dunkle Kreuz des Kalkspaths, je nachdem man das Licht zuerst durch den Turmalin oder zuerst durch die Serpentinplatte gehen lässt. Diese sonderbare Erscheinung erklärt sich einfach dadurch, dass die Platte sowohl durch Dichroismus¹⁾ wie durch Beugung polarisirend wirkt, und zwar in entgegengesetzten Ebenen, und dass alle durch solche Beugung polarisirende Platten die Eigenthümlichkeit haben, in weit höherem Grade befähigt zu sein, schon polarisirtem Lichte in einer gewissen Ebene den Durchgang zu wehren, als unpolarisirtes Licht zu polarisiren, d. h. besser analysirend als polarisirend zu wirken. Da bei den an Kautschuk und Guttapercha beobachteten Erscheinungen vielleicht wirklich Dichroismus neben der Beugung mitwirkt, will ich den von Hrn. Kundt mitgetheilten Beobachtungen Folgendes hinzufügen.

Nach älteren Angaben²⁾ soll Kautschuk das Licht depolarisiren und nur sehr dünne Häutchen sollen dies in gewissen Lagen nicht thun. Ich habe das nicht bestätigt gefunden. Eine etwa 1 mm dicke Platte von Kautschuk wirkt, wenn sie durch Einkitten mittelst Canada-balsam zwischen zwei Glasplatten durchsichtig gemacht, und jede Spannung vermieden worden ist, gar nicht auf das polarisirte Licht, d. h. das Gesichtsfeld bleibt dunkel bei jeder Lage der Platte, vorausgesetzt, dass das Licht

1) Wenn ich hier und an anderen Stellen nicht den Ausdruck Absorption gebrauche, so geschieht es deshalb, weil ich den Dichroismus nicht als Absorptionsercheinung auffasse.

2) Biot, Experimentalphysik, übersetzt von Fechner V. p. 216.

senkrecht durch sie hindurchgeht. Ist sie aber in einer Richtung gespannt worden, so zeigt sie sehr starke Aufhellung des Gesichtsfeldes, wenn die Zugrichtung in den Azimuthen $\pm 45^\circ$ liegt, erscheint aber ganz dunkel, wenn diese Richtung mit der Schwingungsebene eines Polarisators zusammenfällt. Eine Platte, die vor dem Ausziehen etwa 1 mm dick war, zeigte nach demselben einen Gangunterschied von 10—15 Wellenlängen. Die Schwingungsebene kleinster Elasticität fällt mit der Zugrichtung zusammen. Der Gangunterschied nimmt in der Schwingungsebene kleinster Elasticität, also der Zugrichtung, von der Mitte des Gesichtsfeldes nach dem Rande der Platte zu ab, folglich sind die Platten positiv. Dieselben zeigen im Natriumlichte, oder durch eine Platte von gleichem Gangunterschiede compensirt, im convergenten Lichte die Hyperbeln fast ebenso schön wie eine Bergkrystallplatte parallel zur Axe.

Die Polarisationsbüschel nimmt man sehr deutlich in der Zugrichtung wahr in Uebereinstimmung damit, dass die Richtung senkrecht zum Zuge die der Turmalinaxe entsprechende Schwingungsebene der Platte ist.

Guttapercha verhielt sich ganz so wie Kautschuk, die Schwingungsebene kleinster Elasticität liegt auch bei ihr in der Zugrichtung. Die Platten sind positiv, zeigen die Büschel in der Richtung des Zuges und wirken so vortrefflich polarisirend, dass sie, wenigstens als Analysatoren angewendet, Turmalinplatten vollständig ersetzen können. Schon der käufliche, dünne Guttaperchastoff eignet sich vortrefflich zu diesen Beobachtungen, da er durch Auswalzen in einer Richtung höchst gleichmässig gestreckt ist. Die dünnsten Fabrikate erscheinen zwischen gekreuzten Nicols im parallelen Lichte bei einem Gangunterschiede von 4λ ganz gleichmässig gefärbt wie ein farbiges Gypsblättchen, die dickeren zeigen im convergenten Lichte die Hyperbeln bei Compensirung mit einer Gypsplatte von gleichem Gangunterschiede in grösster Regelmässigkeit. Eine Platte von 0,2 mm Dicke gab einen

Gangunterschied von 15—17 λ . Bei einer Bergkrystallplatte parallel der Axe beträgt der Gangunterschied auf den Millimeter etwa 17 λ , sodass also die Doppelbrechung der Guttapercha ungefähr fünfmal so stark ist, als die des Bergkrystalls.

Man hat behauptet, dass die durch Druck oder Zug in isotropen Körpern erzeugte Doppelbrechung sich von der den anisotropen Krystallen eigenthümlichen dadurch wesentlich unterscheide, dass erstere an bestimmte Stellen, letztere an bestimmte Richtungen gebunden sei. Die Beobachtungen der im Glase erzeugten Doppelbrechung können allerdings zu dieser Anschauung führen, während die hier besprochenen Platten von Guttapercha, Indigo und chrysamminsaurem Kali den überzeugendsten Beweis liefern, dass ein Unterschied zwischen der auf mechanischem Wege erzeugten Doppelbrechung und der Doppelbrechung in Krystallen nicht existirt. Jede einzelne Stelle dieser Platten verhält sich genau gleich der andern, und jeder Theil derselben verhält sich genau so wie die ganze Platte.

Die Versuche, in farbigem Glase durch Druck Dichroismus zu erzeugen, haben nur negative Resultate ergeben. Der Grund hiervon kann entweder der sein, dass die im Glase durch Druck hervorgerufene Doppelbrechung zu schwach ist, um die Erscheinung des Dichroismus deutlich hervortreten zu lassen, oder er liegt in der Färbung desselben. Wenn die Farbe des Glases bei dem zu erzeugenden Dichroismus eine Rolle spielen soll, so wird es sicherlich darauf ankommen, die in dem Glase vertheilten Farbenpartikeln durch den Druck gleichzeitig mit denen des Glases aus dem isotropen Zustande in den anisotropen überzuführen. Das würde aber wohl nur dann möglich sein, wenn der Widerstand, welchen diese Farbentheilchen dem Drucke entgegensetzen, geringer oder höchstens gleich dem Widerstande der Glastheilchen gegen Druck wäre. Ist das färbende Metall nicht in einer Silicatverbindung, sondern als Oxydul oder gar in metallischem Zustande,

wie auch angenommen worden ist, in der Glasmasse enthalten, so ist nicht anzunehmen, dass die Farbentheilchen durch einen verhältnissmässig geringen Druck gleichzeitig mit der Hauptmasse des Glases deformirt oder anders gruppirt werden können, und es erklärt sich somit leicht, dass auf diese Weise Dichroismus nicht entsteht.

Hr. Pettenkofer¹⁾ soll sogenanntes Astralithglas hergestellt haben, welches Dichroismus zeigte. Derselbe rührte wohl von Krystallen innerhalb der Glasmasse her.

Zur Beobachtung der zweiten Art der künstlichen Erzeugung des Dichroismus, durch Färbung eines doppelbrechenden Körpers, stehen uns, abgesehen von den pflanzlichen und thierischen Geweben, nur Krystalle zur Verfügung. Hierbei stellt sich die Schwierigkeit entgegen, dass bei der Krystallisation alles Fremdartige ausgeschlossen wird. Unter keinen Umständen darf man hierbei etwa nach einem Farbstoffe suchen, der eine chemische Verbindung mit dem zu färbenden Krystalle eingeht oder nach den Gesetzen der Isomorphie in ihn eintreten könnte. Es würde vielmehr gerade von höchstem Interesse sein festzustellen, ob ein Krystall fähig ist, bei seiner Bildung einen Farbstoff in sich aufzunehmen, der an dem Acte, der Krystallisation keinen Antheil nimmt, also regellos vertheilt ist, und ob dieser Farbstoff alsdann den Krystall zu einem dichroitischen macht oder nicht. Der letzte Theil dieser Frage ist mit Berücksichtigung der früher ange deuteten Fehlerquellen ziemlich leicht zu beantworten, während die Beantwortung des ersten Theils insofern kaum möglich ist, als es immer unentschieden bleibt, ob bei gleichmässiger Vertheilung des Farbstoffes innerhalb eines Krystalles nicht doch eine chemische Verbindung oder isomorphe Mischung desselben mit der Hauptsubstanz vorliegt.

Die ersten Versuche, Dichroismus durch Färbung von Krystallen künstlich herzustellen, wurden von Senar-

1) Graham-Otto's Chemie, 4^{te} Auflage. II. Abth. II. p. 809.

mont¹⁾ gemacht. Durch Zusatz eines Aufgusses von Campecheholz zu einer Lösung von salpetersaurem Strontian erhielt er gefärbte Krystalle, die Dichroismus und auch die Büschel zeigten. In letzterer Beziehung wechselt Senarmont offenbar die Haidinger'schen Büschel (houppes) mit der sogenannten idiocyclophanen Erscheinung. Die von ihm beobachteten Büschel waren die Hyperbeläste, welche die Pole optisch zweiaxiger Krystalle durchschneiden. Die Frage nach dem Einflusse des Farbstoffes auf die Erscheinung des Dichroismus, die Senarmont am Anfange seiner Abhandlung aufwirft, beantwortet er selbst nicht. Wir können aus diesem Versuche nur entnehmen, dass ein an sich ungefärbter und daher undichroitischer Krystall durch einen Farbstoff zu einem dichroitischen werden kann, und dass eine regellose Vertheilung des letzteren nicht wohl angenommen werden kann, da seine Krystallisationsfähigkeit hinlänglich bekannt ist.

Hr. Rosenbusch²⁾ hat den Senarmont'schen Versuch wiederholt, indem er Fuchsin als Farbmittel verwendete, gibt aber leider keine nähere Beschreibung der Resultate, sodass sich dieser Fall der Beurtheilung entzieht.

Ich selbst habe vielfache Versuche in dieser Beziehung angestellt, freilich mit wenig befriedigendem Erfolge. Als Farbstoffe verwendete ich Indigo, Alizarin, Purpurin, Haematoxylin und verschiedene Anilinfarben und wählte unter den chemischen Verbindungen solche aus, die nach meinen Erfahrungen bei starker Doppelbrechung verhältnissmässig leicht in grossen und homogenen Krystallen erhalten werden können. Aus heissen Lösungen erhielt ich mitunter sehr intensiv gefärbte Krystalle, bei denen es jedoch unentschieden blieb, ob die Spuren von Polarisation, welche die durchgegangenen Strahlen zeigten, nicht der früher besprochenen Beugung ihren Ursprung ver-

1) Pogg. Ann. XCI. p. 491, 1854; Compt. rend. XXXVIII. p. 101.

2) Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien, Stuttgart 1873.

dancken; denn der Farbstoff war in der Regel nicht gleichmässig vertheilt sondern, besonders bei Anwendung von Vergrösserungen, immer substantiell erkennbar. Aus kalten Lösungen erhielt ich durch freiwillige Verdunstung anfänglich nur ganz farblose Krystalle; erst als ich krystallisirtes Hämatoxylin mit phosphorsaurem Ammoniak zusammen krystallisiren liess, erhielt ich sowohl aus warmen wie aus kalten Lösungen Krystalle, die sehr schönen Dichroismus zeigten, aber auch jetzt war der Farbstoff nicht gleichmässig, sondern nur zonenweise, namentlich parallel den Säulenflächen und nur in den äusseren Schichten des Krystalls vertheilt. Lag die Axe des bekanntlich quadratisch krystallisirenden Salzes im Hauptschnitte des Dichroskops, so war bei den dünneren Krystallen das ordinäre Bild lebhaft orangegelb, das extraordinäre, hellere schwach rosa gefärbt. Die Büschel (houppes) waren leicht erkennbar in der Ebene senkrecht zur Hauptaxe des Krystalls. Platten, welche von höchst intensiv gefärbten, aber sehr inhomogenen Krystallen losgeschnitten waren, gaben einen sehr starken Farbencontrast im Dichroskop, nämlich ein tief orangefarbenes und purpurrothes Bild.

Aus der zonenweisen Vertheilung des Farbstoffs, und zwar nur in den äusseren Schichten des Krystalls, glaube ich schliessen zu können, dass das angewendete phosphorsaure Ammoniak nicht ganz rein war, und dass das Hämatoxylin vorzugsweise mit dieser fremden Substanz zusammen krystallisirt, welche, weil leichter löslich als die Hauptsubstanz, erst in einem späteren Stadium der Krystallisation sich dem Krystallisationsprocesse angeschlossen hatte. Man würde wahrscheinlich durchweg gefärbte dichroitische Krystalle erhalten haben, wenn man diese Nebensubstanz allein mit dem Farbstoffe hätte zusammen krystallisiren lassen. Dieser Fall ist insofern von einigem Interesse, als er überaus häufig bei natürlich gefärbten Krystallen vorkommt. Turmaline, Apatite, Vesuviane, Topase, Sphene etc. verdanken ihre partiell verschiedene Färbung wohl meistens einer partiell verschiedenen Zu-

sammensetzung. Es lässt sich das in sehr vielen Fällen rein physikalisch nachweisen. Brechungsexponent, Axenwinkel, ja selbst der optische Charakter variirt an diesen verschieden gefärbten Stellen, und es ist sehr wohl denkbar, dass sogar ein und derselbe farbengebende Stoff mitunter zwei Stellen von verschiedener Zusammensetzung auch verschieden färbt.

Endlich hat man versucht, Dichroismus künstlich zu erzeugen, indem man ein farbloses isotropes Mittel färbte und dann in den anisotropen Zustand versetzte. Diese Versuche haben mir und, wie es scheint, auch Anderen nur negative Resultate ergeben. Es dürfte hier wohl dasselbe gelten, was oben bezüglich der Compression des gefärbten Glases gesagt wurde. Scheidet sich innerhalb einer gefärbten Gallert, die sich zu solchen Versuchen vorzugsweise eignet, der Farbstoff stellenweise krystallisirt aus, so kann sich dort eine polarisirende Wirkung zeigen, die entweder durch Reflexionen an den Krystallflächen oder beim Durchgang durch die Krystalle von deren Dichroismus bewirkt wird. Im ersten Fall ist die Erscheinung nicht durch Dichroismus bedingt, im zweiten Fall ist die künstlich erzeugte Doppelbrechung der Gallert ohne Einfluss auf dieselbe, und es liegt deshalb kein künstlicher Dichroismus vor.

Die oben besprochenen Versuche genügen vielleicht noch nicht, um mit Sicherheit die Rolle, welche der Farbstoff bei den dichroitischen Erscheinungen spielt, beurtheilen zu können, aber mit grosser Wahrscheinlichkeit kann man wohl aus ihnen entnehmen, dass in jedem Krystall, welcher Dichroismus zeigt und einen besonderen farbengebenden nund in verhältnissmässig kleiner Menge vertretenen Stoff enthält, dieser Stoff entweder für sich oder in Verbindung mit der Hauptsubstanz der eigentliche Träger des Dichroismus ist, dass er in Beiden Fällen nicht regellos, indiscriminately, wie Brewster¹⁾ sagt, ver-

1) Phil. Trans. 1819.

theilt, sondern in krystallisirtem Zustande im Krystall enthalten ist, und zwar in isomorpher Mischung oder chemischer Verbindung, und dass also die Hauptsubstanz für sich entweder gar nicht oder nur neben dem Farbstoff zur Erscheinung beiträgt. Will man daher den Einfluss des zweiten Factors, nämlich der Doppelbrechung, und den der aus ihr entspringenden, ungleichen Dispersion der beiden doppelt gebrochenen Strahlen kennen lernen, so hat man immer ganz besonders auch die ungleiche Dispersion der beiden doppelt gebrochenen Strahlen des Farbstoffs zu berücksichtigen, falls keine chemische Verbindung, sondern eine isomorphe Mischung desselben mit der Hauptsubstanz vorliegt. Bei den allochromatisch gefärbten, natürlich vorkommenden Krystallen, in welchen wohl meistens der Farbstoff nur als isomorphe Mischung enthalten ist, wissen wir von den beiden Brechungsexponenten des Farbstoffs, namentlich für die verschiedenen Farben des Spectrums, so gut wie nichts, und es ist daher sehr erklärlich, dass es bisher nicht gelungen ist, quantitative Beziehungen zwischen der Doppelbrechung und dem Dichroismus aufzufinden. Unzweifelhaft ist, dass ein sehr grosser Unterschied der beiden Brechungsexponenten im Allgemeinen noch nicht genügt, um einen Krystall zu einem dichroitischen zu machen. Es gibt dagegen gewisse, unter den natürlich vorkommenden Krystallen, wie es scheint, nicht vertretene Fälle, wo ein Farbstoff gar nicht vorhanden ist und sich doch sehr entschiedener Dichroismus, verbunden mit lebhaften Farbenerscheinungen, zeigt. Die Färbung resultirt bei solchen Krystallen lediglich aus dem krystallonomischen Aufbau derselben, wir werden aber die sehr sonderbaren Verhältnisse, die bei ihnen obwalten, wohl erst dann richtig erkennen, wenn wir in der Lage sein werden, die Entstehung einer Farbe überhaupt zu erklären.

Olbersdorf, November 1878.

VII. Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichtes pulveriger Körper; von Fr. Rüdorff.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes zahlreicher chemischer Verbindungen, welche von pulveriger Beschaffenheit oder in vielen Flüssigkeiten löslich sind, ist mit so erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, dass man bei der weitaus grössten Zahl dieser Verbindungen auf die Ermittlung einer so wichtigen Eigenschaft wie das specifische Gewicht verzichtet hat. Zwar hat man nach dem Vorschlage von Say¹⁾ zur Bestimmung des specifischen Gewichtes eines Körpers das Volumen der durch denselben verdrängten Luft gemessen und zu diesem Zweck verschiedene Apparate construiert, welche unter dem Namen der Volumenometer in den physikalischen Lehrbüchern beschrieben werden. Die bekanntesten dieser Apparate rühren von Kopp²⁾ und von Regnault³⁾ her. Diese Apparate sind indessen zu wenig bequem in der Handhabung, als dass sie eine weitere Verbreitung und häufigere Anwendung gefunden hätten. Da mir daran lag, für gewisse chemische Verbindungen das specifische Gewicht zu ermitteln, so habe ich mir den folgenden, wie ich glaube, einfachen und leicht zu handhabenden Apparat construiert, welcher gewiss in vielen Fällen gute Dienste leisten möchte.

Wie bei den Volumenometern wird mit diesem Apparat das Volumen der durch den betreffenden Körper verdrängten Luft bestimmt. Der Apparat ist Taf. IV Fig. 6 abgebildet und ist von dem als geschickter Glasbläser bekannten Hrn. Fl. Müller in Berlin hergestellt. Die bei-

1) Gilbert's Ann. II. p. 230. (1799) aus Ann. de chim. et phys. XXIII. (1).

2) Liebig, Ann. (2) XXXV. p. 17. 1840.

3) Pogg. Ann. LXVI. p. 445. 1845 aus Ann. de chim. et phys. (3.) XIV. p. 207.

den Gefässe n und m sind durch einen engen, mit einer Marke s versehenen Hals getrennt.

Das untere Gefäss m hat etwa 40 ccm, das obere n etwa 25 ccm Inhalt. Das Gefäss m läuft unten in ein 65 cm langes und 10 mm dickes Rohr aus, welches durch den Glashahn t verschliessbar ist und mit einer kurzen, engen Spitze endigt. An dem Gefäss n ist seitlich ein mit Quecksilber gefülltes Manometer r angesetzt, welches mit einer in Millimeter getheilten Scala versehen ist. Eine Kappe h mit Glashahn ist auf das Gefäss n aufgeschliffen. In dieses passt ein kurzer, einerseits zugeschmolzener Glas-cylinder, welcher zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanzen dient. Derselbe ragt wenige Millimeter über den oberen Rand des Gefässes n hinaus, um ein bequemes Herausnehmen und Einsetzen zu gestatten. Der ganze Apparat ist der sicheren Handhabung wegen in ein Brett eingelassen, mit welchem er an einem eisernen Statif befestigt wird.

Zur Anstellung eines Versuchs wird das Manometer r etwa zur Hälfte mit Quecksilber mittelst eines Trichters mit capillarem Rohr, welches bis fast an das untere Ende des Manometers reicht, gefüllt. In ähnlicher Weise wird auch das Gefäss m nebst Rohr bis in das Gefäss n mit Quecksilber gefüllt. Durch momentanes Oeffnen des Hahnes t wird die Luft aus der unteren Spitze durch Quecksilber völlig verdrängt, dann dieses bis zur Marke s abgelassen. Hierauf wird der Glas-cylinder in das Gefäss n eingesetzt, die Kappe h bei geöffnetem Hahn fest aufgesetzt und letzterer geschlossen. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes t wird so lange Quecksilber in ein untergestelltes Gefäss abgelassen, bis das Manometer eine Verminderung des Druckes von etwa $\frac{1}{2}$ Atmosphäre anzeigt. Das abgelassene Quecksilber wird dem Volumen nach gemessen, oder dieses besser aus dem Gewicht berechnet.

Nachdem der Stand des Manometers genau notirt ist, wird ein zweiter Versuch in derselben Weise gemacht, nur wird der Cylinder in n mit der zu untersuchenden

Substanz, deren Gewicht vorher bestimmt ist, gefüllt. Hierbei ist darauf zu achten, dass der Stand des Quecksilbers im Manometer genau derselbe ist, wie im ersten Versuch, sodass also der Druck in beiden Versuchen gleich ist. Bei einiger Uebung lässt sich dieses sehr gut erreichen, es ist nur nöthig, dass man, bevor man die letzten Tropfen Quecksilber ablässt, durch Klopfen mit dem Finger an die Holzfassung das Quecksilber im Manometer in leichte Erschütterung versetzt. Es erleichtert das Ablesen des Standes des Quecksilbers im Manometer wesentlich, wenn die Scala desselben um einige Millimeter nach oben oder unten verschiebbar ist, und man beim ersten Versuch die Scala soweit verschiebt, dass die Oberfläche des Quecksilbers im äusseren Schenkel auf einem Zehnertheilstrich gerade einsteht. Aus zwei solchen zusammengehörigen Versuchen lässt sich das Volumen der Luft berechnen, welches durch den zu untersuchenden Körper verdrängt worden ist.

Bezeichnet man den in beiden Versuchen als gleich erhaltenen Abstand der Quecksilberoberflächen im Manometer mit m , mit b den an einem Barometer abgelesenen Luftdruck, so ist $b - m = d$ der Druck, unter welchem sich die Luft im Apparat befindet. Ferner sei q das Volumen des abgelassenen Quecksilbers im ersten Versuch bei leerem Gefäss in n , q' das Volumen des Quecksilbers im zweiten Versuch bei gefülltem Gefäss. Mit v sei das Volumen der gesammten in dem Apparat enthaltenen Luft bei leerem, mit v' das Volumen der Luft bei gefülltem Gefäss bezeichnet. Bei dem Ablassen des Quecksilbers steigt in dem einen Schenkel des Manometers das Quecksilber; das Volumen des Röhrenabschnittes, um welchen dasselbe steigt, sei x .

Es verhält sich nun:

$$(1) \quad v : v + q - x = b - m : b \quad \text{und:}$$

$$(2) \quad v' : v' + q' - x = b - m : b.$$

Aus (1) und (2) folgt:

$$(3) \quad vb = vb + qb - bx - vm - qm + xm \quad \text{und:}$$

$$(4) \quad v'b = v'b - q'b - bx - v'm - q'm + xm.$$

Aus (3) und (4) folgt:

$$bx - mx = qb - vm - qm \text{ und:}$$

$$bx - mx = q'b - v'm - q'm.$$

Also:

$$qb - vm - qm = q'b - v'm - q'm \text{ oder:}$$

$$qb - qm - q'b + q'm = vm - v'm \text{ oder:}$$

$$(q - q')(b - m) = (v - v')m,$$

setzt man $b - m = d$, so ist $\frac{(q - q')d}{m} = v - v'$.

$v - v'$ ist aber das Volumen des zu untersuchenden Körpers. Mit Hülfe von Logarithmen lässt sich dieses Volumen aus den durch die Versuche erhaltenen Grössen q, q', b und m leicht berechnen.

Es ist klar, dass die Ermittlung des Volumens des abgelassenen Quecksilbers mit grösserer Genauigkeit durch die Wage als durch directe Volumenbestimmung erfolgt. Bei allen folgenden Versuchen ist das Volumen des Quecksilbers aus dem Gewicht berechnet und zwar unter Anwendung der von Regnault¹⁾ gegebenen Formel für den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers:

$$1 - 0,000\,1790\,t + 0,000\,000\,252\,t^2.$$

Ist das specifische Gewicht des Quecksilbers bei $0^\circ = 13,596$, so berechnet sich nach dieser Formel das specifische Gewicht für die Temperaturen, bei welchen man die Versuche im Zimmer auszuführen pflegt:

bei 14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°
13,560	13,558	13,555	13,553	13,550	13,547	13,545

Um ein Urtheil über die Zuverlässigkeit der Methode zu gewinnen, wurde zunächst das Volumen eines massiven Glascyinders mit dem beschriebenen Apparat und mittelst der hydrostatischen Wage bestimmt.

Der Glascyylinder wog in der Luft bei 15°	16,049 g
" " " im Wasser " "	9,598 "
Gewichtsverlust	6,453 g,
der Glaskörper hatte also bei 15°	6,453 ccm Inhalt.

1) Relations des expériences. Mem. de l'Acad. XXI. p. 271. 1847.

Der Apparat wurde in oben beschriebener Weise mit Quecksilber bis zur Marke *s* gefüllt, die Kappe aufgesetzt und der Hahn *h* geschlossen. Der Barometerstand war 750,9 mm und die Temperatur 16° C.

1) Es wurden bei leerem Gefäß *n* abgelassen 323,04 g Quecksilber, wobei das Manometer einen Druckunterschied von 378,0 mm zeigte.

2) Es wurde wieder bis zur Marke Quecksilber eingefüllt, der Glaskörper in das Gefäß *n* gesteckt, die Kappe aufgesetzt und der Hahn geschlossen. Dann wurde so lange Quecksilber abgelassen, bis der Stand des Manometers wieder 378,0 mm war. Das abgelassene Quecksilber wog 234,34 g.

Es war also:

$$m = 378,0, \quad b - m = d = 372,9 \text{ mm}, \quad q - q' = 88,69 \text{ g.}$$

Aus obiger Formel folgt:

$$v - v' = 6,455 \text{ ccm.}$$

Bei 6 in derselben Weise zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuchen fand ich als das Volumen des Glaskörpers:

$$6,455 \quad 6,449 \quad 6,470 \quad 6,466 \quad 6,446 \quad 6,439.$$

Als Mittel aus diesen Versuchen ergibt sich 6,4525 ccm gegen 6,453 mit der hydrostatischen Wage.

Das Volumen eines hohlen Glaskörpers wurde in derselben Weise = 3,385 ccm, mittelst der hydrostatischen Wage = 3,382 ccm gefunden.

Nachdem auf diese Weise die Ueberzeugung gewonnen war, dass mit Hülfe der Methode eine hinreichende Genauigkeit zu erzielen sei, wurde das specifische Gewicht mehrerer chemischer Verbindungen bestimmt, von welchen einige schon früher der Gegenstand der Untersuchung gewesen waren. Ich theile hier die Resultate der mit einigen Körpern angestellten Versuche mit. Ich fand für folgende Verbindungen die nebenstehenden specifischen Gewichte als die Mittel aus mehreren Messungen:

Kupfervitriol, krystallisirter	2,330
Steinsalz, krystallisirt von Wieliczka . . .	2,137
Oxalsäure, krystallisirte	1,531
Benzoësäure, sublimirte	1,337
Salicylsäure, dialysirte	1,443
Trinitrophenol, krystallisirtes	1,813
Chloralhydrat, krystallisirtes	1,901
Fuchsin, krystallisirtes	1,220
Toluidin	1,046
Asparagin, krystallisirtes	1,552
Thymol, krystallisirtes	1,069

Der oben beschriebene Apparat möchte sich vor anderen zu ähnlichem Zweck construirten noch besonders dadurch empfehlen, dass man zur Anstellung der Versuche höchstens 1 kg Quecksilber bedarf.

VIII. Ueber die Dampfdichte und Dissociation des Chloralhydrats; von Eilhard Wiedemann und Richard Schulze.

Nachdem bereits früher Al. Naumann nachgewiesen, dass ein Molecül Chloralhydrat bei 100° im Gaszustande das doppelte Volumen einnimmt wie ein Molecül Wasserstoff unter denselben Bedingungen, woraus er auf eine Dissociation desselben schloss, ist dieser Gegenstand neuerdings einer wiederholten Untersuchung und Discussion unterzogen worden. Während nämlich einerseits von Würtz behauptet wurde, dass sich der Dampf des Chloralhydrats bei einer Temperatur von 78° und 100°, also bei den Temperaturen des siedenden Alcohols und Wassers dissociirt, sonach in Chloral und Wasser zerfällt, suchte andererseits Troost das Gegentheil zu beweisen, wodurch dann zugleich eine Ausnahme vom Avogadro'schen Gesetze, die nicht ohne weiteres erklärt werden

kann, gefunden worden wäre.¹⁾ Die bei den betreffenden Versuchen angewandte Methode war im wesentlichen folgende.

In eine Atmosphäre von Choralhydratdampf wurden Krystalle von oxalsaurem Kalium gebracht. Gaben dieselben Wasser ab, so schloss man, dass der Chloralhydratdampf trocken sei; verloren sie dagegen kein Wasser, so musste der über ihnen befindliche Dampf wasserhaltig sein, was einzig und allein eine Folge der Dissociation des Chloralhydrats sein konnte. Diese Methode ist jedoch mit vielen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft, und ein einziger Versuch nimmt bei ihrer Anwendung sehr lange Zeit in Anspruch; endlich ist das oxalsaure Kalium ein Salz, welches in vollkommen trockenem Zustande höchst schwer darzustellen ist.

Die Verfasser haben daher mittelst einer andern Methode zu bestimmen gesucht, ob das Chloralhydrat bei 100° dissociirt ist oder nicht. Dazu wurde die Diffusion des Chloralhydrats in dampfförmigem Zustande durch ein Asbestdiaphragma verwendet.

Der hierbei benutzte Apparat besteht aus einer 35 cm langen und 1,5 cm weiten Glasröhre *a*. Dieselbe ist mittelst



doppelt durchbohrter Korke in einem zweiten, 3,5 cm weiten und 28 cm langen Glasrohre *b* befestigt, sodass die Enden der Röhre *a* um etwa 1—2 cm über die

Korke *r* und *n* hinausragen. Durch eine Asbestschicht *m* von 0,5—1 cm Dicke ist der Raum der Röhre *a* in zwei Hälften getheilt und sie selbst an beiden Enden durch die Kautschukstopfen *v* und *s* verschlossen, von denen *s*

1) Die einschlägige Literatur ist zusammengestellt: Beibl. I. p. 456; II. p. 214, 251, 635, 637.

durchbohrt ist, um eine 6 cm lange, an einem Ende zugeschmolzene, als Vorlage dienende Glasröhre *c* aufnehmen zu können. Durch die zweite Durchbohrung des Korkes *r* führt ein Glasrohr zu einem Kolben *w*, aus dem Wasserdampf in das weitere Rohr *b* geleitet wird, welcher durch das durch die zweite Durchbohrung des Korkes *n* gehende Rohr *o* in eine Kühlvorrichtung geht.

Die zur Anwendung gelangende Substanz wurde in fein gepulvertem Zustande 3—6 Tage über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, um alles hygroskopisch anhaftende Wasser zu entfernen. Die folgenden Resultate einiger Elementaranalysen zeigen, dass dies vollständig gelungen war, und dass somit bei den nachfolgenden Versuchen vollkommen trockenes und reines Chloralhydrat zur Anwendung kam.

Analyse des Chloralhydrats.

Angewendete Substanz.	Werthe von C und H		Differenz.
	berechnet.	gefunden.	
1,1258 g	C=0,1632 g H=0,02040 g	C=0,1630 g H=0,02041 g	—0,13 % +0,04 %
0,557 g	C=0,0807 g H=0,01009 g	C=0,0807 g H=0,01011 g	— +0,19 %

Auf einem Porzellanschiffchen wurde das Chloralhydrat in die gut ausgetrocknete Glasröhre *a* gebracht, und zwar in die der Vorlage *c* abgekehrte Abtheilung, welche hierauf durch den Kautschuckstopfen *v* wiederum fest verschlossen wurde. Durch den in das Rohr *b* geleiteten Wasserdampf wurde die Temperatur des inneren Rohres nach und nach bis auf 100° gesteigert, wobei das bei 46° schmelzende und bei 98—99° siedende Chloralhydrat in Dampf übergang. In dieser Gestalt diffundirte es durch das Asbestdiaphragma und wurde dann in der durch Uebergiessen mit Aether abgekühlten Vorlage *c* wieder condensirt.

Es fragte sich nun, ob das Chloralhydrat in dampfförmigem Zustande sich dissociirt habe oder nicht. War letzteres der Fall, so musste das Destillat aus reinem Chloralhydrat bestehen; hatte hingegen eine Dissociation stattgefunden, so musste von der dissociirten Menge nach den bekannten Gesetzen der Diffusion mehr Wasser als Chloral durch das Diaphragma gedrungen sein. Das Destillat musste also neben unzersetztem Chloralhydrat noch Wasser enthalten. Zur Entscheidung hierüber wurde das erhaltene Destillat einer Elementaranalyse unterworfen, und es ergaben sich folgende Resultate:

Substanz.	Werthe von C und H		Differenz.
	berechnet.	gefunden.	
0,2336 g	C=0,0338 g	C=0,0319 g	— 5,63 %
	H=0,0042 g	H=0,0057 g	+ 35,71 %
0,338 g	C=0,0490 g	C=0,0447 g	— 8,78 %
	H=0,0061 g	H=0,0088 g	+ 44,26 %
0,182 g	C=0,0263 g	C=0,0245 g	— 6,85 %
	H=0,0032 g	H=0,0044 g	+ 37,5 %
0,1309 g	C=0,0189 g	C=0,0175 g	— 7,41 %
	H=0,0023 g	H=0,0033 g	+ 43,47 %

Das Destillat enthielt also stets mehr Wasserstoff und weniger Kohlenstoff als es hätte enthalten müssen, wenn es aus reinem Chloralhydrate bestanden hätte. Die Dissociation des Chloralhydrats bei 100° ist somit nachgewiesen.

Es war nun noch zu untersuchen, ob nicht vielleicht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Dissociation stattfände. Zu diesem Zwecke brachte man Chloralhydrat und Phosphorsäureanhydrid in besonderen Schalen nebeneinander in einen Exsiccator, welcher sodann in einem ungeheizten Zimmer 8–10 Wochen bei einer mittleren Temperatur von 10° stehen blieb. Ein zweiter, ganz ebenso vorgerichteter Exsiccator befand sich in der Nähe eines gut geheizten

Ofens, sodass die mittlere Temperatur, der dieses Chloralhydrat ausgesetzt war, etwa 20° betrug.

Im Laufe der Zeit zeigte das Chloralhydrat deutlich Veränderungen. Zunächst bildeten sich aus der gepulverten Substanz kleine, allmählich an Umfang zunehmende Conglomerate, die namentlich in dem, einer höheren Temperatur ausgesetzten Exsiccator an einzelnen Stellen wie von Feuchtigkeit glänzten. Als schliesslich nach Verlauf der oben angegebenen Zeit beide Exsiccatoren geöffnet wurden, verbreitete die Substanz einen penetranten, die Respirationsorgane stark angreifenden Geruch, wie er dem Chloralhydrate selbst nicht eigenthümlich ist, wohl aber dem Chloral. Zugleich war die Phosphorsäure an der Oberfläche zerflossen. Die Analysen der zuletzt erhaltenen Substanzen ergaben folgende Resultate:

Substanz.	Temperatur	Werthe von C und H		Differenz.
		berechnet.	gefunden.	
0,7575 g	10°	C=0,1089 g	C=0,1129 g	+ 3,67 %
		H=0,0136 g	H=0,0115 g	-15,45 %
0,591 g	20°	C=0,0857 g	C=0,0919 g	+ 7,23 %
		H=0,0107 g	H=0,0069 g	-35,52 %

Beide Analysen zeigen deutlich, dass sich das Chloralhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chloral und Wasser dissociirt, und aus dem zweiten Resultate geht noch besonders hervor, dass diese Dissociation durch höhere Temperaturen beschleunigt wird. Die Dissociation ist jedoch nur dann nachweisbar, wenn sich das Chloralhydrat in vollkommen trockener Luft befindet, und zwar bei Gegenwart einer Substanz, welche im Stande ist, das freiwerdende Hydratwasser sofort zu binden. Im entgegengesetzten Falle verwandelt sich das freiwerdende Chloral sofort wieder durch Aufnahme von Wasser in Hydrat zurück.

Leipzig, im December 1878.

IX. Ueber das Leuchten der Gase durch electriche Entladungen. Nachtrag zu der Arbeit über die Natur der Spectra; von Eilhard Wiedemann.

In einer in diesen Annalen veröffentlichten Arbeit¹⁾ habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass durch den electricen Funken unabhängig von der Temperatur eines Gasgemisches gewisse Theilchen zum Leuchten kommen¹⁾, und dass das Leuchten nicht eine unmittelbare Folge einer starken Temperaturerhöhung ist, wie z. B. das Leuchten glühender fester Körper oder das des Natriumdampfes in der Gasflamme. Ich habe deshalb dieses Phänomen mit den Fluorescenzerscheinungen verglichen.

Neue Versuche haben diese Ansicht bestätigt und das Resultat ergeben: „dass ein Gas beim Durchgang der Electricität bereits weit unter 100° leuchten kann.

Zu den Versuchen wurde eine Entladungsröhre benutzt, zunächst bestehend aus einem weiteren Theile von 30 mm Durchmesser und 90 mm Länge, der an seinen Enden conisch ausgezogen war. An das eine Ende war eine mit einem Glashahn versehene Glaskugel angeschmolzen, in deren Mitte sich eine als Electrode dienende kleine Aluminiumkugel befand; an das andere Ende war dagegen ein U-förmig gebogenes Capillarrohr (Durchmesser 0,854 mm, Höhe des U etwa 93 mm) angeschmolzen, an das dann selbst wieder eine Glaskugel mit Aluminiumelectrode und Hahn angesetzt war.

Das U-Rohr wurde in ein Calorimeter gesetzt, welches aus einer Messingröhre bestand, die mit Terpentinöl gefüllt wurde, in welches ein Thermometer tauchte, und die von einem doppelwandigen, mit Wasser gefüllten Gefäss umhüllt war. Der Wasserwerth des gesammten Calorimeters inclusive des Terpentinöls, des Thermometers und der eingetauchten Theile des U-Rohres betrug bei den Versuchen 8,846 g.

1) Wied. Ann. V. p. 500. 1878.

Die Entladungsröhre wurde mit Luft gefüllt und dann so weit (bis auf etwa 3 mm) ausgepumpt, bis das ganze weite Rohr beim Durchgang der Entladungen mit continuirlichem Licht vollständig erfüllt war. Nur in einzelnen Fällen zeigte sich vorübergehend eine ganz schwache Schichtung. Nachdem der Druck abgelesen war, wurde der Hahn, der die Verbindung mit der Luftpumpe herstellte, geschlossen.

Als Electricitätsquelle diente ein Ruhmkorff'sches Inductorium von mittlerer Grösse mit Quecksilberinterruptor. Durch eine einfache Vorrichtung war durch ein Relais in einen zweiten Stromkreis ein Schwarzsreiber eingeschaltet, der die Zahl der Schliessungen des Ruhmkorff'schen Apparates, also auch die Zahl der Entladungen durch die Geissler'sche Röhre notirte.

Zur Erregung des Inductoriums dienten zwei Bunsen'sche Elemente. Die calorimetrischen Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass zunächst 5—10 Minuten vor dem Versuch der Gang des Thermometers beobachtet wurde, alsdann wurde mit der Minute der primäre Stromkreis des Inductoriums geschlossen. Wenn bei dem Spiele des Interruptors eine hinlängliche Temperaturerhöhung des Calorimeters eingetreten war, wurde der Stromkreis in einem abgelesenen Zeitmomente wieder geöffnet und von neuem während 5—10 Minuten der Gang des Thermometers verfolgt. Aus der eingetretenen, in bekannter Weise corrigirten Temperaturerhöhung und aus der auf dem Papierstreifen des Schwarzsreibers abgezahlten Zahl der Entladungen konnte die bei jeder einzelnen Entladung im Capillarrohr erzeugte Wärmemenge berechnet werden. Aus dieser und aus den Dimensionen des Capillarrohres kann dann angenähert die Temperatur des Gases ermittelt werden, vorausgesetzt, dass sich die spezifische Wärme desselben mit der Temperatur nicht wesentlich ändert.

Aus den älteren Versuchen von G. Wiedemann und den neueren von A. Naccari und Bellati folgt aber

dass die in jedem Querschnitte einer Entladungsröhre beim Durchgange der Entladung erzeugte Wärmemenge unabhängig von der Grösse des Querschnittes und bei sehr weiten Röhren etwas kleiner ist. Daraus folgt ferner, dass die Temperaturerhöhungen sich umgekehrt wie die Querschnitte verhalten müssen und so die Temperaturerhöhungen des Gases im weiteren Rohre aus den im engeren beobachteten berechnet werden können.

Ist p der Druck des Gases, V das im Capillarrohre unter der Oberfläche des Terpentinöls befindliche erhitzte Gasvolumen, z die Zahl der Entladungen in der Minute, Z die Zeit in Minuten, während deren die Entladungen durch das Gas gehen, t die erzeugte corrigirte Temperaturerhöhung des Calorimeters, c die specifische Wärme des Gases, s das specifische Gewicht desselben bei 0° , w der Wasserwerth des Calorimeters, so ist die aus den obigen Grössen zu berechnende Temperaturerhöhung T des Gases bei jeder Entladung im Capillarrohr sehr angenähert:

$$T = \frac{w \cdot t \cdot 760}{V \cdot s \cdot c \cdot p \cdot Z \cdot z} \cdot 1)$$

Aus T ergibt sich durch Divison mit dem Verhältnisse des Querschnittes des weiteren Rohres zu dem des engeren (1232) die Temperaturerhöhung im weiteren zu:

$$\tau = \frac{T}{1232}.$$

Aus einer ganzen Reihe von Versuchen theile ich im Folgenden nebst den aus ihnen erhaltenen Werthen für τ und T fünf mit.

1) Ich habe für c die specifische Wärme bei constantem Druck 0,237 eingeführt, es wäre indess auch möglich, dass die Erhitzung in einem Theil des Capillarrohres wenigstens bei constantem Volumen stattfände, es würden dann die für T und τ gefundenen Zahlen um etwa $\frac{1}{4}$ grösser. Gegenüber dieser Unsicherheit verschwindet vollkommen der Fehler, den wir dadurch machen, dass wir für s das specifische Gewicht bei 0° und nicht das bei der Versuchstemperatur einführen.

p	V	z	Z	t	T	τ
3,3	0,09774 cem	350	9	3,93	84340	68,0
3,3	" "	342	8	3,24	80190	65,2
3,3	" "	348	8	3,52	85560	69,5
2,66	" "	348	10	3,51	86660	70,4
2,66	" "	338	14	4,35	77250	62,0

Da die mittlere Temperatur des Gases vor dem Durchgange der Entladung etwa 20° betrug, so war die Maximaltemperatur, die im ersten Rohre erzeugt wurde, etwa $80-90^{\circ}$, und dabei leuchtete das Gas hell.

Zu beachten ist, dass, wenn etwa alternirende Partialentladungen auftreten, die obige Temperatur noch zu hoch ist; ebenso, wenn die Entladungen nicht momentan stattfinden, sondern eine gewisse Zeit dauern. Da ferner das Gas zwischen je zwei Entladungen stets wieder vollkommen dunkel wird und schon nach der ersten ebenso hell wie nach den späteren leuchtet, so können die Lichterscheinungen nicht dadurch bedingt sein, dass sich etwa die Erwärmungen durch die aufeinander folgenden Entladungen addiren. Die Temperatur $62-70^{\circ}$ ist jedenfalls noch nicht die niedrigste, bei der ein Leuchten des Gases sich zeigt; denn als die Entladungen einer Holtz'schen Maschine durch eine der oben beschriebenen Entladungsröhre ganz ähnliche geleitet wurden, zeigte sich der weitere Theil derselben vollkommen mit Licht erfüllt, während das Licht im engeren weit schwächer war als bei Anwendung des Inductoriums. Genaue calorimetrische Messungen sind infolge der geringen Wärmeproduction weit schwieriger mit ersterer als mit dem Inductorium anzustellen.

Das Leuchten des Gases bei bereits so niedriger Temperatur während des Durchganges der Electricität beweist, mit Rücksicht auf die mechanische Gastheorie, dass die electriche Entladung unabhängig von einer Steigerung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle durch die Temperatur, eine beträchtliche Erhöhung der lebendigen Kraft der oscillatorischen Bewegung der Aetherhüllen hervorruft.

Das hier gefundene Resultat für die Erklärung der Vorgänge bei den Entladungen in Gasen und der Natur der Electricitätsbewegung, sowie für die Anwendungen der electrischen Entladungen zum Studium der Spectra der Gase zu verwerthen, bleibt besonderen Untersuchungen vorbehalten. Soviel lässt sich indess schon jetzt übersehen, dass die verschiedenen Spectra in den verschieden weiten Theilen der Entladungsröhren nicht auf die verschiedenen Temperaturen der Gase allein zurückzuführen sind, sondern wesentlich von den Electricitätsmengen abhängen, deren Durchgang die oscillatorischen Bewegungen der Aetherhüllen jedes einzelnen Atomes oder Molecüles bedingt.

An der Hand solcher calorimetrischer Messungen dürfte es wohl gelingen, die Wärmemengen zu bestimmen, welche nöthig sind, um den Zustand der Molecüle und Atome so zu ändern, dass das Bandenspectrum in das Linienspectrum übergeht, oder mit andern Worten, wenn wir die in der früheren Arbeit ausgeführten Anschauungen adoptiren, so müssen wir die Wärmemenge ermitteln können, die bei der Bildung des Molecüles eines einfachen Körpers aus seinen Atomen frei wird.

Ich werde demnächst weiteres über diese Gegenstände mittheilen.

Leipzig, im Januar 1879.

X. *Ueber einen neuen Stromunterbrecher;* *von Dr. F. Niemöller.*

Die wesentlichen Theile des Unterbrechers sind:

- 1) Eine horizontal gespannte Claviersaite, an welche in der Mitte ein Platinstiftchen gelöthet ist, dessen freies Ende vertical nach unten gerichtet ist.

2) Ein Näpfchen, welches mit einer Schraube gehoben oder gesenkt werden kann. Das Näpfchen wird mit Quecksilber und Alcohol oder Petroleum gefüllt und so gestellt, dass das freie Ende des Platinstiftchens die Oberfläche des Quecksilbers berührt.

3) Ein kleiner Magnetstab von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ kg Tragkraft.

Der eine Pol der Batterie ist mit dem einen Ende der Saite, der andere mit dem Quecksilber zu verbinden, so dass der Strom durch die eine Hälfte der Saite geht. Der Magnetstab ist mit einem seiner Pole so neben die vom Strome durchflossene Hälfte der Saite zu legen, dass er transversal wirkend die Saite, falls der Strom geschlossen ist, empor schleudert. Die Saite wird vermöge ihrer elastischen Kraft wieder zurückschwingen und geräth nach einmaligem Anstosse in constante Vibrationen.

Die Anzahl der Unterbrechungen lässt sich verändern durch Verschiebung zweier Stege, die die Saite verkürzen oder verlängern. Die Anzahl der Unterbrechungen lässt sich aus der Tonhöhe leicht ermitteln. Wegen des in der Mitte angebrachten Platinstiftchens sind die Obertöne unharmonisch zum Grundtone und manchmal so stark, dass es schwer wird, den Grundton zu ermitteln. Der Grundton tritt aber sehr deutlich hervor, wenn man für eine grosse Zahl von Unterbrechungen eine dünne, für eine kleine Zahl eine dicke Saite nimmt. Durch Verschiebung des Magneten kann man es sogar so einrichten, dass der Grundton allein gehört wird, und der Ton der Saite dem einer Orgelpfeife sehr nahe kommt.

Die Zahl der Unterbrechungen wurde mit einer Saite von $\frac{1}{4}$ mm Durchmesser, einem Platinstiftchen von 0,2 mm Durchmesser unter Anwendung eines Bunsen'schen Elementes und eines einpfündigen Magnetstabes auf 1000 in der Secunde gebracht. Sie lässt sich sicherlich noch viel grösser machen, wenn man die Stege noch mehr nähert und einen stärkeren Magnetstab anwendet.

Bei schwachen Strömen ist es vorthellhaft, eine Spirale in den Stromkreis einzuschalten; die Amplituden der Saite

werden dann grösser, und es bedarf nicht einer sehr genauen Einstellung des Quecksilbernäpfchens. Die Erklärung der Erscheinung beruht auf dem Extrastrome der Schliessung. Ist die Spirale nicht eingeschaltet, so ist in dem Augenblicke, wo der Platinstift das Quecksilber berührt, der Strom in seiner vollen Stärke hergestellt, der Magnet wirkt also anfangs hemmend auf die Bewegung der Saite. Ist aber die Spirale eingeschaltet, so schwillt wegen des Extrastromes der Schliessung der Strom erst allmählich zur vollen Stärke an, der Magnet wirkt anfangs nicht so stark wie nachher, wo die Saite wieder zurückkehrt. Die Amplitude wird also grösser. Ob mit der Einschaltung der Spirale eine Veränderung der Zahl der Unterbrechungen stattfindet, habe ich noch nicht untersucht. Eine Vergrösserung der Amplitude durch Einschaltung der Spirale findet statt, wie gross auch die Zahl der Unterbrechungen sei.

Die beträchtliche Verzögerung, die der Extrastrom erleidet, wenn in der Spirale ein starker Eisenkern befindlich ist¹⁾, kann man leicht an dem Unterbrecher studiren. Der Extrastrom der Schliessung scheint dann mindestens so lange anzuhalten, als der Platinstift im Quecksilber befindlich ist. Der Strom ist also erheblich geschwächt, und die Saite hört auf zu schwingen, wenn nicht der Magnet des Interruptors verstärkt wird.

Leitet man einen intermittirenden Strom durch eine Saite, neben welcher ein Magnetpol befindlich ist, so geräth die Saite in starke Schwingungen, wenn der Grundton der Saite mit der Tonhöhe des Interruptors übereinstimmt. Es scheint dieses ein einfaches Mittel zu sein, um eine Saite im abgeschlossenen Raume zum Schwingen zu bringen.

Göttingen, 22. September 1878.

1) Wied. Galv. II. § 686.